

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>A23G 3/00, A23L 1/236</b>	<b>A1<sup>b</sup></b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/08958</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. März 1997 (13.03.97)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/03740 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 24. August 1996 (24.08.96)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 32 396.3      2. September 1995 (02.09.95)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> SÜDZUCKER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Mannheim/Ochsenfurt, Maximilianstrasse 10, D-68165 Mannheim (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> RAPP, Knut, M. [DE/DE]; Im Kerner 16, D-67591 Offstein (DE). WILLIBALD- ETTLE, Ingrid [DE/DE]; Arzheimer Strasse 36, D-76829 Landau (DE).  <b>(74) Anwälte:</b> GLEISS, Alf-Olav usw.; Maybachstrasse 6A, D- 70469 Stuttgart (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BR, CA, IL, JP, MX, NZ, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> SUGAR-FREE DRAGEE-LIKE PRODUCTS  <b>(54) Bezeichnung:</b> ZUCKERFREIE DRAGIERTE PRODUKTE  <b>(57) Abstract</b>  Sugar-free products, their production and use are disclosed, in particular dragée-like products, their production and use. These products are characterised by containing enriched mixtures of 1-O- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-D-mannitol (1,1 GPM) and 6-O- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-D-sorbitol (1,6 GPS).  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Die Erfindung betrifft verbesserte zuckerfreie Produkte, deren Herstellung und Verwendung, insbesondere dragierte Produkte, deren Herstellung und Verwendung. Die Produkte zeichnen sich durch ihren Gehalt an angereicherten Gemischen aus 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit (1,1 GPM) und 6-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,6 GPS) aus.		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

## ZUCKERFREIE DRAGIERTE PRODUKTE

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte zuckerfreie Produkte, deren Herstellung und Verwendung, insbesondere dragierte Produkte, deren Herstellung und Verwendung.

Dragierte Produkte enthalten eine aus Zucker, Zuckeralkoholen, Schokoladearten und/oder anderen Glasuren hergestellte Decke und einen flüssigen, weichen oder festen Kern. Als Kerne werden zum Beispiel Kaugummi-Einlagen, Früchte, Komprimat oder auch pharmazeutische Produkte verwendet. So beschreibt US 4,792,453 einen zuckerfreien beschichteten Kaugummi, dessen Decke hydrierte Isomaltulose enthält. Dieses Kaugummi wird durch Dragieren mit einem Sirup gewonnen, der hydrierte Isomaltulose enthält. In dem Dragiersirup liegt somit 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit (1,1-GPM) und 6-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,6-GPS) gelöst in etwa äquimolaren Mengen vor.

Eine Reihe von Verfahren zur Herstellung dragierter Produkte sind ebenfalls bekannt. Im wesentlichen wird zwischen der Weichdragierung, der Hartdragierung und der Suspensionsdragierung unterschieden. Unter Weichdragierung wird das Aufbringen von in Wasser gelösten Sacchariden auf in Bewegung befindliche Kerne verstanden, wobei nach jedem Auftrag mit Saccharid-Pulver abgestreut wird, um die Feuch-

tigkeit zu binden. Durch diese Art der Dragierung entsteht eine weiche Dragée-Decke (EP-A1 625 311). Als nachteilig erweist sich neben der komplizierten verfahrenstechnischen Durchführung die Tatsache, daß die Dosierung des zur Dragierung verwendeten Sirups, also des gelösten Saccharids, und die Dosierung des Pulvers aufeinander abgestimmt werden muß.

Unter Hartdragierung wird ebenso wie bei der Weichdragierung das Aufbringen von in Wasser gelösten Sacchariden auf in Bewegung befindliche Kerne verstanden, wobei jedoch kein Saccharid-Pulver aufgetragen wird, sondern unmittelbar die nichtwässrigen Bestandteile angetrocknet werden. Wie bei der Weichdragierung wird eine Vielzahl verschiedener Einzelaufträge (50 bis 120) durchgeführt, zwischen denen mit Warm- oder Kaltluft getrocknet wird, so daß unterschiedlich dicke Dragée-Decken hergestellt werden können. Bekannt sind auch Hartdragierungsverfahren mit zwei unterschiedlichen Saccharidlösungen, die nacheinander aufgetragen werden ("dual composition coating"). So wurden in neuerer Zeit Verfahren beschrieben, in denen zunächst Maltit enthaltende Schichten aufgebracht wurden und anschließend der restliche Dragéeaufbau mit Xylit erfolgte (US 5,376,389). Diese Verfahren verwenden jedoch zwei unterschiedliche Saccharide zur Herstellung der aufzutragenden Lösungen und sind dementsprechend kompliziert durchzuführen. Zudem lösen sich Dragierschichten aus Xylit beim Dragiervorgang insbesondere an Ecken und Kanten der beschichteten Kerne leicht ab.

Sowohl im Hartdragier- als auch im Weichdragierverfahren stellt sich beispielsweise bei der Verwendung von hydrierter Isomaltulose zum Dragieren das Problem der Klebeneigung beim Auftragen der wässrigen Lösungen. Diese Klebeneigung verursacht ein Zusammenkleben des Dragierguts beziehungsweise ein Anhaften an der Dragierkesselwand.

Eine dritte Möglichkeit zur Dragierung besteht in der Verwendung einer Suspension. Die bisher hauptsächlich nur bei zuckerhaltigen Produkten angewandte suspendierte Mischung besteht aus einer flüssigen Phase (die zum Beispiel Zucker, Reisstärke und Glucose gelöst in Wasser enthält) sowie einer festen Phase, die aus feinen kristallinen Zuckerteilen besteht. Charakteristisch für diese Art der Suspensions-Dragierung ist der getrennte Einsatz unterschiedlicher Saccharide.

Die durch die beschriebenen Verfahren erhaltenen Dragierprodukte neigen aufgrund der Zusammensetzung ihrer Decke und ihres Kernes dazu, während der Lagerung ihre Knusprigkeit zu verlieren. Die Ursache dafür liegt vermutlich in der Diffusion von Feuchtigkeit aus dem Kern in die Decke. Dieser Vorgang führt letztendlich zum ebenfalls unerwünschten Austrocknen der Dragéekerne. Umgekehrt weisen die bekannten Produkte in feuchtwarmer Atmosphäre eine unerwünschte Wasseraufnahme auf, deren Resultat klebrige, weiche und damit für den Verzehr unattraktive Produkte sind.

Auch die bislang im Stand der Technik bekannten nicht-dragierten Produkte sind verbesserungsfähig hinsichtlich ihrer Lagerfähigkeit, Süßkraft oder

Löslichkeit. Diese Nachteile beruhen auf Art und Zusammensetzung der für die Herstellung der Produkte verwendeten Saccharide beziehungsweise deren Gemische wie zum Beispiel hydrierte Isomaltulose. Hydrierte Isomaltulose entsteht durch Hydrierung von Isomaltulose und enthält die Komponenten 6-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (im folgenden 1,6-GPS genannt) und 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit (im folgenden 1,1-GPM genannt) in einem Verhältnis von annähernd 1 zu 1. Hydrierte Isomaltulose löst sich nur mäßig in Wasser und neigt in gelöster Form bei Auftrag auf zu dragierende Oberflächen zum Verkleben.

Das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende technische Problem liegt somit darin, die vorstehenden Nachteile überwindende Produkte, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung bereitzustellen.

Die Lösung dieses technischen Problems liegt in der Bereitstellung der in den Patentansprüchen gekennzeichneten Saccharidgemische, diese enthaltende Produkte, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung im Lebensmittel-, insbesondere Süßmittel- und Arzneimittelbereich.

Die Erfindung stellt insbesondere 1,6-GPS angereicherte Gemische aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 57 Gew.-% : 43 Gew.-%, insbesondere größer 57 Gew.-% : kleiner 43 Gew.-%, bis 99 Gew.-% : 1 Gew.-% (bezogen auf die Trockensubstanz des zur Herstellung eingesetzten Gemisches aus 1,6-GPS und 1,1-GPM, wobei dessen 1,6-GPS/1,1-GPM Gehalt gleich 100% ist) sowie 1,1-GPM angereicherte Gemische aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 1 Gew.-%

% : 99 Gew.-% bis 43 Gew.-% : 57 Gew.-%, insbesondere kleiner 43 Gew.-% : größer 57 Gew.-%, (bezogen auf die Trockensubstanz des zur Herstellung eingesetzten Gemisches aus 1,6-GPS und 1,1-GPM, wobei dessen 1,6-GPS/1,1-GPM Gehalt gleich 100% ist) bereit. Die Gemische können je nach Zusammensetzung der für deren Herstellung verwendeten Ausgangssubstanz auch geringe Mengen an Sorbit, Mannit etc. enthalten. Die erfindungsgemäßen Gemische können in besonders vorteilhafter Weise in Lösung oder als Suspension zur Dragierung von Produkten im Süßmittel- beziehungsweise Arzneimittelbereich verwendet werden. Die Gemische können erfindungsgemäß Zusatzstoff, wesentlicher Bestandteil oder im wesentlichen alleiniger Bestandteil verschiedenster Produkte im Lebensmittel- oder Arzneimittelbereich sein. Die erfindungsgemäßen 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Gemische lassen sich besonders vorteilhaft aus einer einzigen Grundsubstanz, nämlich hydrierter Isomaltulose herstellen. Aus dieser kommerziell erhältlichen Grundsubstanz lassen sich also erfindungsgemäß zwei Gemische mit jeweils unterschiedlichen Eigenschaften herstellen. Das 1,6-GPS angereicherte Gemisch zeichnet sich gegenüber hydrierter Isomaltulose und dem 1,1-GPM angereicherten Gemisch durch eine erhöhte Löslichkeit und größere Süßkraft aus. Die größere Süßkraft beruht einerseits darauf, daß 1,6-GPS schneller in Lösung geht und damit ein schnelles Süßempfinden auslöst und andererseits auf der objektiv größeren, der Verbindung 1,6-GPS eigenen Süßkraft. Das 1,1-GPM angereicherte Gemisch weist geringere Löslichkeit als hydrierte Isomaltulose auf. Die gezielte Verwendung dieser beiden Gemische in Produkten im Lebensmittel-, Süßmittel- oder Arzneimittelbereich

ermöglicht es, den Produkten eine verbesserte Haltbarkeit und größere Süßkraft zu verleihen sowie deren Herstellungsverfahren zu vereinfachen.

Die Erfindung betrifft insbesondere dragierte Produkte umfassend einen Kern und eine Decke, wobei die Decke wenigstens eine Schicht aus einem 1,6-GPS angereicherten Gemisch aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 57 Gew.-% : 43 Gew.-%, insbesondere größer 57 Gew.-% : kleiner 43 Gew.-%, bis 99 Gew.-% : 1 Gew.-% (bezogen auf die Trockensubstanz des zur Herstellung eingesetzten Gemisches aus 1,6-GPS und 1,1-GPM, dessen 1,6-GPS/1,1-GPM Gehalt gleich 100% ist) und/oder aus einem 1,1-GPM angereicherten Gemisch aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 1 Gew.-% : 99 Gew.-% bis 43 Gew.-% : 57 Gew.-%, insbesondere kleiner 43 Gew.-% : größer 57 Gew.-%, (bezogen auf die Trockensubstanz des zur Herstellung eingesetzten Gemisches aus 1,6-GPS und 1,1-GPM, dessen 1,6-GPS/1,1-GPM Gehalt gleich 100% ist) enthält. Diese Schicht(en) umfassen entweder ausschließlich, gegebenenfalls unter Einschluß von sich aus der Ausgangssubstanz ergebenden Verunreinigungen wie Sorbit oder Mannit, die erfindungsgemäßen Gemische oder die erfindungsgemäßen Gemische enthaltende Zusammensetzungen. Die erfindungsgemäßen dragierten Produkte enthalten entweder einen Kern bekannter Zusammensetzung oder einen Kern, der eines oder beide der erfindungsgemäßen 1,6-GPS beziehungsweise 1,1-GPM angereicherten Gemische umfaßt, sowie eine Decke aus mindestens einer Schicht aus einem der erfindungsgemäßen Gemische, das heißt mindestens einer Schicht aus 1,1-GPM oder 1,6-GPS angereichertem Gemisch.



In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die dragierten Produkte jeweils mindestens eine, vorzugsweise 25 bis 45 Schichten des 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Gemisches auf. Die derart dragierten Produkte werden durch Schichtenfolgen unterschiedlicher Zusammensetzung umhüllt. Durch Wahl der Reihenfolge und Anzahl der Beschichtungsschritte mit den unterschiedlichen Gemischen lassen sich Produkte mit gewünschten Eigenschaften gezielt herstellen. Erfindungsgemäß kann vorgesehen werden, daß der Kern zunächst mit, insbesondere 25 bis 45, Schichten des 1,1-GPM angereicherten Gemisches umhüllt wird und anschließend auf diese Schichten weitere, insbesondere 25 bis 45, Schichten des 1,6-GPS angereicherten Gemisches aufgetragen werden. Ein derart aufgebautes dragiertes Produkt zeichnet sich aufgrund der höheren Löslichkeit und größeren Süßkraft des die Außenschichten bildenden 1,6-GPS angereicherten Gemisches insgesamt durch höhere Süßkraft im Vergleich zu herkömmlichen mit hydrierter Isomaltulose beschichteten Produkten aus. Ein weiterer Vorteil besteht in dem Vorhandensein der 1,1-GPM angereicherten Schichtenfolge zwischen Kern und Außenschicht, die aufgrund ihrer geringeren Löslichkeit im Vergleich zu herkömmlicher hydrierter Isomaltulose eine Diffusion von Feuchtigkeit an die Dragée-Oberfläche verhindert. Die Produkte weisen daher eine verbesserte Knusprigkeit und längere Haltbarkeit auf. Zudem dringt umgekehrt in feuchtwarmer Atmosphäre weniger Feuchtigkeit aus der Umgebung in den Kern ein, so daß auch unter diesen Umständen die Haltbarkeit verbessert ist. Die Erfindung umfaßt jedoch auch eine Ausführung, in der die kernnäheren Schichten

aus 1,6-GPS enthaltendem Gemisch aufgebaut sind, während die Außenschichten 1,1-GPM angereichertes Gemisch enthalten.

Auch im Arzneimittelbereich spielt die Löslichkeit von Produkten oder, im Falle dragierter Produkte, von deren Decken vielfach eine bedeutende Rolle. Die Löslichkeit der Produkte beziehungsweise Decken beeinflusst unmittelbar die Wirkstoff-Freisetzung und damit auch den Wirkort und die Wirkzeit der applizierten Pharmazeutika. In Fällen, in denen eine raschere Freisetzung der Pharmazeutika erwünscht wird, werden erfindungsgemäß ausschließlich oder vorwiegend 1,6-GPS angereicherte Gemische mit ihrer erhöhten Löslichkeit als Decke oder zur Herstellung des Arzneimittelträgers verwendet. Umgekehrt kann in Fällen, in denen eine langsamere Wirkstoff-Freisetzung erwünscht ist, ausschließlich oder im wesentlichen ein 1,1-GPM angereichertes Gemisch zur Herstellung der Decke beziehungsweise des Arzneimittelträgers verwendet werden.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines dragierten Produktes, das dadurch gekennzeichnet ist, daß mindestens einmal eine Lösung oder Suspension des 1,6-GPS angereicherten Gemisches und/oder zeitlich davor oder anschließend eine Lösung oder Suspension des 1,1-GPM angereicherten Gemisches auf den Kern aufgetragen wird und vor dem Auftragen jeder Schicht das Lösungsmittel verdampft wird. Das erfindungsgemäße Verfahren sieht vor, daß entweder eine Lösung oder, besonders bevorzugt, eine Suspension eines der erfindungsgemäßen Gemische mindestens einmal auf einen Kern aufgetragen wird. Besonders bevorzugt ist das mehr-

malige Auftragen, so daß die Decke mehrere Schichten umfaßt. Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, in dem Schichten beider erfindungsgemäßen Gemische nacheinander auf den Kern aufgetragen werden. In einer Ausführungsform der Erfindung wird vorgesehen, daß jeweils 25 bis 45 Aufträge der Lösung oder Suspension des 1,1-GPM und 1,6-GPS angereicherten Gemisches durchgeführt werden. Je nach gewünschter Eigenschaft des dragierten Produktes können beispielsweise zuerst die Schichten, die das 1,1-GPM angereicherte Gemisch enthalten, aufgetragen werden, die dann von 1,6-GPS angereicherten Schichten überdeckt werden. Die Erfindung umfaßt jedoch auch das Auftragen zunächst von 1,6-GPS angereicherten Schichten, gefolgt vom Auftragen 1,1-GPM angereicherter Schichten. Nach dem Auftragen jeder Schicht wird das Lösungsmittel verdampft, vorzugsweise mit einem Gasstrom, der einen Taupunkt von  $-15^{\circ}$  bis  $+10^{\circ}\text{C}$  besonders bevorzugt  $0^{\circ}\text{C}$  aufweist. Das Aufbringen der Suspension beziehungsweise Lösung wird unter Konstanthaltung der Temperatur und unter Vermeidung von Wasserverlusten durchgeführt. Dies kann beispielsweise in einem DRIACOATER 1200 der Firma Driam, Eriskirch, vollautomatisch erfolgen, wobei die Suspension durch Schlick-Flachstrahldüsen, Durchmesser 1,5 bis 2,0 mm aufgesprüht wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Gemische, insbesondere die diese Gemische enthaltene Decke der dragierten Produkte, zusätzlich Gummi arabicum in einer Menge von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% bezogen auf die Trockensubstanz der Decke. Die Decke umfaßt er-

findungsgemäß 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 25 bis 35 Gew.-% der Trockensubstanz des dragierten Produktes. Die erfindungsgemäßen Gemische und insbesondere die Decke damit dragierter Produkte können Farbstoffe, insbesondere Titandioxid enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthalten die Gemische und daher auch die Decke zusätzlich ein oder mehrere Zuckeraustauschstoffe, insbesondere Xylit, Mannit, Sorbit, Maltit, Lactit oder Erythrit. Erfindungsgemäß ist es auch vorgesehen, daß die Gemische beziehungsweise die Decke zusätzlich Füllstoffe, insbesondere Polydextrose, Calciumcarbonat oder Inulin enthalten können.

Die vorliegende Erfindung umfaßt auch Gemische und diese enthaltene Decken, die oberflächenaktive Substanzen wie Polysorbate (ethoxylierte Sorbitan-ester), insbesondere in einer Menge von 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% und/oder Filmbildner wie Methylcellulose-Gelatine, Hydroxypropyl-Cellulose, Ethyl-Cellulose, Hydroxyethyl-Cellulose, Carboxymethyl-Cellulose und Gemische davon enthalten. Zusätzlich können Bindemittel wie Alginate, Pflanzengummis oder Weichmacher vorhanden sein.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung die erfindungsgemäßen Gemische und die diese Gemische enthaltenden Decken dragierter Produkte, die Intensivsüßstoffe, insbesondere Cyclamat, Saccharin, Aspartam, Glycyrrhizin, Dihydrochalcon, Taumat, Monellin, Acesulfam, Alit, oder Sucralose enthalten.

Insbesondere betrifft die Erfindung ein dragiertes Produkt, dessen Kern ein Kaugummi-Kissen, eine Kaugummi-Kugel, eine Frucht, Nuß, Schokolinse, Hartkaramelle, Weichkaramelle, Gelee, Gummi arabicum-Produkt, Nonpareille, Liebesperle, Snack, pharmazeutisches Produkt oder sonstiges stückiges Lebensmittelprodukt ist.

Der Kern kann dabei bekannter Natur sein oder ein 1,6-GPS beziehungsweise 1,1-GPM angereichertes Gemisch aus 1,6-GPS und 1,1-GPM enthalten. Erfindungsgemäß kann selbstverständlich vorgesehen sein, daß dieser Kern auch die für die Decke vorgesehenen Farbstoffe, Bindemittel, Zuckeraustauschstoffe, Intensivsüßstoffe oberflächenaktive Substanzen oder Füllstoffe enthält. Die Erfindung umfaßt auch ein dragiertes Produkt mit einem Kern in Form eines Komprimates. Das Komprimat kann 1,6-GPS oder 1,1-GPM angereichertes Gemisch enthalten oder ein Komprimat beider Gemische darstellen. Die Auswahl und Menge des für dieses Komprimat verwendeten erfindungsgemäßen Gemisches beeinflußt dessen Löslichkeit und damit gegebenenfalls auch die von in dem Komprimat enthaltenen Pharmazeutika.

Die Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung eines 1,6-GPS und eines 1,1-GPM angereicherten 1,6-GPS und 1,1-GPM enthaltenen Gemisches aus einem einzigen Ausgangsstoff, nämlich hydrierter Isomaltulose bereit, das dadurch gekennzeichnet ist, daß hydrierte Isomaltulose in Wasser gelöst wird, kristalline hydrierte Isomaltulose in einer Menge zugesetzt wird, daß deren Löslichkeit überschritten wird, die entstandene Suspension gefil-

tert und das 1,6-GPS angereicherte Filtrat vom 1,1-GPM angereichertem Filterkuchen abgetrennt wird. Oder man mischt hydrierte Isomaltulose mit Wasser in einem solchen Verhältnis, daß die Wassermenge nicht ausreicht, bei der gewählten Temperatur die gesamte Isomaltmenge zu lösen (s. Figur 7 und 8).

Dieses Verfahren zeichnet sich also dadurch aus, daß zur Herstellung der beiden erfindungsgemäßen Gemische lediglich ein Ausgangsstoff, nämlich hydrierte Isomaltulose verwendet wird. Hydrierte Isomaltulose ist unter dem Handelsnamen Palatinit<sup>R</sup> oder ISOMALT<sup>R</sup> bei der Palatinit GmbH, Mannheim, erhältlich. Sie enthält mehr als 98% 1,6-GPS und 1,1-GPM, wobei Beimengungen von Sorbit oder Mannit möglich sind. In Zusammenhang der vorliegenden Erfindung beziehen sich Anreicherungen von 1,6-GPS und 1,1-GPM immer auf die eingesetzte Menge 1,6-GPS und 1,1-GPM gleich 100%. Erfindungsgemäß wird, insbesondere bei einer Temperatur von 20° bis 95°, eine gesättigte Lösung beispielsweise aus ISOMALT<sup>R</sup> Typ M hergestellt. Zu dieser Lösung wird in Abhängigkeit von der verwendeten Temperatur feste, pulverförmige hydrierte Isomaltulose, zum Beispiel ISOMALT<sup>R</sup> Typ PF (Pulver) zugegeben und zwar in einer solchen Menge, daß die in Figur 6 beschriebene Löslichkeit um 1% bis 40% überschritten wird. Die in die wässrige Lösung hydrierter Isomaltulose gegebene kristalline hydrierte Isomaltulose erfährt also Bedingungen, unter denen eine vollständige Lösung der hydrierten Isomaltulose nicht mehr möglich ist. Es bildet sich daher eine Suspension. Der Gesamtfeststoffgehalt dieser Suspension kann dabei bei ca. 50 Gew.-% bis 90 Gew.-% liegen, wobei die Feststoffe teilweise gelöst und teilweise ungelöst

vorliegen. Bei der Herstellung der Suspension ist vorzugsweise gut zu rühren. Die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen der Zusammensetzung der flüssigen und der festen Phase der Suspension hängt von dem Gesamtfeststoff-Anteil und der Temperatur ab und ist nach ca. 10 bis 60 min vollzogen. Nach dem Einstellen dieses Gleichgewichts liegt eine flüssige Phase vor, die 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem anderen Verhältnis als in hydrierter Isomaltulose enthält. Die suspendierte feste Phase enthält 1,6-GPS und 1,1-GPM ebenfalls in einem anderen Verhältnis als in hydrierter Isomaltulose. Zudem liegt 1,1-GPM in der festen Phase im Gegensatz zum 1,1-GPM in der flüssigen Phase als Dihydrat vor. Die Zusammensetzung der flüssigen und der festen Phase, das heißt die Mengenverhältnisse von 1,6-GPS zu 1,1-GPM sind erfindungsgemäß in weiten Grenzen einstellbar und zwar durch die Temperatur der Suspension und den relativen, ungelösten Feststoffanteil. Die Figuren 1 bis 5 verdeutlichen, daß sich durch Einstellen der Temperatur und des relativen, ungelösten Feststoffanteils die Zusammensetzung der erhaltenen Phasen und damit der erfindungsgemäßen Gemische gezielt steuern läßt. Das Gesamtverhältnis (gelöst und fest) von in den beiden Phasen enthaltendem 1,6-GPS zu 1,1-GPM entspricht natürlich dem der eingesetzten, hydrierten Isomaltulose. Ein geringer ungelöster Feststoff-Anteil in der Suspension ergibt eine hohe 1,1-GPM-Dihydrat-Anreicherung in der festen Phase, ein hoher ungelöster Feststoff-Anteil jedoch eine Zusammensetzung ähnlich der der hydrierten Isomaltulose, wobei jedoch 1,1-GPM-Dihydrat in der festen Phase angereichert ist. In der festen Phase ist also immer 1,1-GPM angereichert, wobei das Verhältnis von 1,6-GPS zu 1,1-GPM von 1 Gew.-% : 99 Gew.-%

bis 43 Gew.-% : 57 Gew.-%, insbesondere kleiner 43 Gew.-% : größer 57 Gew.-%, variieren kann. In der flüssigen Phase ist immer 1,6-GPS angereichert, wobei das Verhältnis von 1,6-GPS zu 1,1-GPM von etwa 57 Gew.-% : 43 Gew.-%, insbesondere größer 57 Gew.-% : kleiner 43 Gew.-%, bis 99 Gew.-% : 1 Gew.-% variieren kann.

Erfindungsgemäß können die die beiden Phasen enthaltenen Suspensionen auch durch Abkühlen übersättigter Lösungen hydrierter Isomaltulose und spontane oder induzierte Feinkorn-Bildung gegebenenfalls durch Zugabe von Impfkristallen beziehungsweise ISOMALT<sup>R</sup> PF oder PE hergestellt werden.

Nachdem sich das Gleichgewicht durch Einstellen der Temperatur und des relativen, ungelösten Feststoff-Anteils in der gewünschten Weise eingestellt hat, werden die beiden Phasen erfindungsgemäß voneinander abgetrennt. Die erfindungsgemäß vorgesehene Trennung der beiden Phasen erfolgt durch Abfiltrieren, Zentrifugieren oder Sedimentieren, kann aber auch durch andere Verfahrensschritte erfolgen. Man erhält eine 1,1-GPM angereicherte feste und eine 1,6-GPS angereicherte flüssige Phase, die jeweils 1,6-GPS und 1,1-GPM in unterschiedlichen Mengenverhältnissen umfassen. Die flüssige Phase kann durch Eindampfen in eine feste Phase überführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht demgemäß die Bereitstellung 1,6-GPS angereicherter Gemische, bestehend aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 57 Gew.-% : 43 Gew.-%, insbesondere größer 57 Gew.-% : kleiner 43 Gew.-%, bis 99 Gew.-% : 1 Gew.-%. Die Erfindung stellt außerdem 1,1-GPM angereicherte Gemische bereit, bestehend aus 1,6-GPS



und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 1 Gew.-% : 99 Gew.-% bis 43 Gew.-% : 57 Gew.-%, insbesondere kleiner 43 Gew.-% : größer 57 Gew.-%. Diese Gemische können beispielsweise in Form ihrer Lösung zum Dragieren verwendet werden. Anstelle einer Lösung kann auch eine Suspension eingesetzt werden. Die Verwendung einer Suspension aus hydrierter Isomaltulose und erfindungsgemäß besonders bevorzugt einer Suspension aus 1,6-GPS beziehungsweise 1,1-GPM angereicherten Gemischen zum Dragieren von Produkten weist den Vorteil einer stark verminderten Klebeneigung beim Dragieren auf. Zudem ist die Aufbringung von hohen Trockensubstanzgehalten in relativ kurzer Trockenzeit möglich, da ungelöste Feststoffe zusammen mit gelösten Bestandteilen auf das Dragiergut aufgebracht werden. Die vorteilhafte, verminderte Klebeneigung beruht auf dem Vorhandensein von sehr hohen Anteilen an Kristallisationskeimen, die aus 1,1-GPM-Dihydrat und 1,6-GPS bestehen.

Die gezielte Verwendung der unterschiedlichen Zusammensetzungen und der damit verbundenen unterschiedlichen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Gemische erlaubt nicht nur die Herstellung verbesserter glasierter Produkte oder Komprimat, sondern selbstverständlich auch die Herstellung verbesserter Produkte in allen Bereichen, in denen Zucker oder Zuckerersatzstoffe eine Rolle spielen. Erfindungsgemäß kann beispielsweise das 1,6-GPS angereicherte Gemisch als Weichfüllung in Weichkaramellen Anwendung finden. Das 1,6-GPS angereicherte Gemisch kann in den genannten Produkten auch die bisher verwendeten gut löslichen Zuckeraustauschstoffe wie zum Beispiel Maltit ersetzen. Hartkaramellen können erfindungsgemäß unter Einsatz der 1,1-GPM angerei-

cherten Gemische hergestellt werden. Die die erfindungsgemäßen Gemische enthaltenden Produkte, insbesondere auch die glasierten bzw. dragierten Produkte, können durch geeignete Wahl der Zusammensetzung der verwendeten Gemische und Schichtenfolge so zusammengesetzt sein, daß die Gesamtzusammensetzung des in dem Produkt enthaltenen 1,6-GPS und 1,1-GPM der Zusammensetzung in handelsüblicher hydrierter Isomaltulose (ISOMALT<sup>R</sup>, Palatinit<sup>R</sup>) entspricht.

In einer Ausführungsform dieser Erfindung wird ein Produkt bereitgestellt, das mindestens eines der erfindungsgemäßen 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Gemische umfaßt. Diese Produkte können zusätzlich Gelatine, Fett oder Fettersatzstoffe enthalten. Sie können selbstverständlich auch die bereits genannten Füllstoffe, Bindemittel, Farbstoffe, Intensivsüßstoffe, Emulgatoren, oberflächenaktive Substanzen, Zuckeraustauschstoffe, weitere Süßungsmittel oder pharmazeutische Wirkstoffe enthalten.

Die Erfindung betrifft insbesondere Produkte, die als Hartkaramelle, Weichkaramelle, Gelatine-Produkt, Schokolade, Negerkuß, Kaugummi-Kissen, Kaugummi-Streifen, Schaumzuckerware, Backware, Kekes, dragiertes Produkt oder Arzneimittel ausgeführt ist.

Die erfindungsgemäßen Gemische können in vorteilhafter Weise mit den Monomeren bekannter Kunststoffe, zum Beispiel Polyurethan, polymerisiert werden und bilden Additionspolymere, die in den verschiedensten Bereichen wie beispielsweise der Kunststoff-Technik oder der Pharmazie eingesetzt werden können.

Die Erfindung betrifft insbesondere ein Produkt, das als Komprimat ausgeführt ist. Erfindungsgemäße Komprimare können beispielsweise die zusammengepreßte, feste 1,1-GPM angereicherte Phase des erfindungsgemäßen Gemisches enthalten. Bevorzugt ist auch ein Komprimat, das das erfindungsgemäße, zusammengepreßte, durch Eindampfen aus der flüssigen, 1,6-GPS angereicherten Phase erhaltene 1,6-GPS angereicherte Gemisch enthält. Die Komprimare eignen sich besonders zum Einschluß von Arzneimitteln und deren Applikation. Sie können beispielsweise in Form von Lutsch- oder Kautabletten ausgeführt sein.

Die Erfindung sieht auch vor, daß Komprimare aus den beiden erfindungsgemäßen Gemischen hergestellt werden. Je nach Zusammensetzung der beiden Einzelgemische und des relativen Anteils dieser Einzelgemische am Komprimat lassen sich gezielt erwünschte Löslichkeitseigenschaften einstellen.

Die Figuren zeigen:

Figur 1 stellt die Zusammensetzung der 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Phasen dar, die aus einer auf 70°C erwärmten Suspension mit einem Trockensubstanzanteil von 75 Gew.% erhalten werden.

Figur 2 stellt die Zusammensetzung der 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Phasen dar, die aus einer auf 70°C erwärmten Suspension mit einem Trockensubstanzanteil von 80 Gew.% erhalten werden.

- Figur 3 stellt die Zusammensetzung der 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Phasen dar, die aus einer auf 60°C erwärmten Suspension mit einem Trockensubstanzanteil von 75 Gew.% erhalten werden.
- Figur 4 stellt die Zusammensetzung der 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Phasen dar, die aus einer auf 60°C erwärmten Suspension mit einem Trockensubstanzanteil von 65 Gew.% erhalten werden.
- Figur 5 stellt die Zusammensetzung der 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Phasen dar, die aus einer auf 50°C erwärmten Suspension mit einem Trockensubstanzanteil von 70 Gew.% erhalten werden.
- Figur 6 stellt die Löslichkeit von hydrierter Isomaltulose (ISOMALT<sup>R</sup>) in Wasser dar.
- Figur 7 stellt den Zusammenhang zwischen dem Trockensubstanzgehalt (Bx-Wert) mit hydrierter Isomaltulose (=ISOMALT<sup>R</sup>) gesättigter Lösung und der Anfangskonzentration von hydrierter Isomaltulose in Wasser bei verschiedenen Temperaturen dar.
- Figur 8 stellt den Zusammenhang zwischen dem Verhältnis 1,6-GPS und 1,1-GPM in mit hydrierter Isomaltulose gesättigter Lösung und der Anfangskonzentration von hydrierter Isomaltulose in Wasser bei verschiedenen Temperaturen dar.
- Figur 9 stellt Auflösekinetiken von Komprimaten aus 1,6-GPS und 1,1-GPM dar.

Figur 10 stellt die Abhängigkeit der Gewichtsänderung von Hartkaramellen von deren Zusammensetzung an 1,6-GPS und 1,1-GPM dar.

#### Beispiel 1

Herstellung 1,1-GPM und 1,6-GPS angereicherter 1,1-GPM/1,6-GPS Gemische bei 70°C (mit Gummi arabicum-Zusatz)

1920 g ISOMALT<sup>R</sup> Typ M (hydrierte Isomaltulose) und 67,5 g Gummi arabicum (schnell-löslich) werden bei 80°C in 670,8 g Wasser gelöst und anschließend auf 70°C abgekühlt. Unter Rühren werden dazu 341,7 g ISOMALT<sup>R</sup> PF (Pulver) zugegeben. Der Wassergehalt von 3,5 Gew.-% in ISOMALT<sup>R</sup> wurde dabei berücksichtigt.

Nach 60 min wird die feste von der flüssigen Phase getrennt. Dies kann beispielsweise durch Zentrifugation oder Filtration geschehen.

Im vorliegenden Beispiel wurde nach 20, 60, 120 und 180 min die Trennung der festen von der flüssigen Phase durch Filtration über eine auf 70° temperierte Drucknutsche vorgenommen. Die Zusammensetzungen der erhaltenen Phasen sind in folgender Tabelle I dargestellt:

Probe	1	2	3	4
Filtrat in g	85,85	100,89	130,83	100,9
Filterkuchen (feucht)	37,76	51,55	54,76	32,34
Filterkuchen (trocken)	34,30	48,56	52,10	29,53
Filtrat	75,1:24,9	76,7:23,3	77:23	74,5:25,5
(1,6-GPS : 1,1-GPM) %				
Feststoff	61:39	66,5:33,5	67,6:32,4	67,2:32,8
(1,1-GPM : 1,6-GPS) %				

Tabelle I

Die Ergebnisse sind in graphischer Form in Figur 1 dargestellt.

Nach 60 min ist in der flüssigen Phase 1,6-GPS auf ca. 75% angereichert, während in der festen Phase 1,1-GPM (ohne Kristallwasser berechnet) zu über 65% angereichert ist.

Die flüssige Phase kann durch Eindampfen oder Herabsetzen der Temperatur in Suspensionsform beziehungsweise in die feste Phase überführt werden.

Durch mehrmalige Wiederholung dieses Suspendierungs-Trennverfahrens mit den jeweils erhaltenen Phasen wird 1,6-GPS beziehungsweise 1,1-GPM in reiner Form erhalten. Durch die Wahl geeigneter Temperaturen und Konzentrationen an hydrierter Isomaltulose sowie gegebenenfalls mehrmaliger Wiederholung des Trennverfahrens ist es erfindungsgemäß auch möglich, 1,1-GPM/1,6-GPS angereicherte Gemische gewünschter Zusammensetzung zu erhalten.

## Beispiel 2

Herstellung 1,1-GPM und 1,6-GPS angereicherter 1,1-GPM/1,6-GPS Gemische bei 35°C

5 kg Isomalt<sup>R</sup> werden zu 5 kg Wasser (vollentsalzt) gegeben. Die Suspension wird bei 35 °C je nach Korngröße 1 - 20 Stunden gerührt.

Anschließend wird diese Suspension bei 35°C in flüssige Phase und feste Phase in einer beheizten Drucknutsche getrennt.

Die klare Lösung wird im Rotationsverdampfer eingedampft und getrocknet, gegebenenfalls anschließend gemahlen.

Man erhält 1,95 kg weißen Feststoff (Wassergehalt vor Trocknen 24,8%, Verhältnis 1,1-GPM : 1,6-GPS 84% : 16%) und 7,86 kg klare Lösung (42,3°Brix, Verhältnis 1,1-GPM : 1,6-GPS 33,5% : 66,5%).

Die Trennung der beiden Phasen kann auch mittels einer Saugnutsche, Zentrifuge oder durch Sedimentation erfolgen.

Die Beispiele 1 und 2 sowie die Figuren 1 bis 5 verdeutlichen, daß durch gezielten Einsatz der Reaktionsparameter Temperatur und Feststoffkonzentration Gemische gewünschter Zusammensetzung erhalten werden können.

Die Figuren 7 und 8 illustrieren diesen erfindungsgemäßen Vorteil.

Diesen Figuren kann entnommen werden, in welchem Verhältnis hydrierte Isomaltulose (ISOMALT<sup>R</sup>) mit Wasser gemischt und bei welcher Temperatur diese Suspension gehalten werden muß, um zum Beispiel eine flüssige Phase mit einem bestimmten 1,6-GPS : 1,1-GPM-Verhältnis zu erhalten.

Mischt man zum Beispiel ISOMALT<sup>R</sup> mit Wasser im Verhältnis von 2:1, so erhält man bei einer Temperatur von 45°C eine ca. 57°-Brix-Lösung mit einem 1,6-GPS : 1,1-GPM-Verhältnis von 77% : 23%, das heißt, 3,3 : 1.

Dasselbe Gemisch führt aber bei 55°C zu einer ca. 59°Brix-Lösung mit einem 1,6-GPS: 1,1-GPM-Verhältnis von 67% : 33%, das heißt, 2 : 1.

### Beispiel 3

Herstellung dragierter Produkte im Hartdragierverfahren

#### Rezeptur:

1,1-GPM angereichertes Gemisch (85%GPM, 15%GPS)	30 kg
Gummi arabicum	1,25 kg
Titandioxid	0,5 kg
Wasser	18,3 kg

#### Herstellung der Dragierlösung und Dragierverfahren

Das 1,1-GPM angereicherte Gemisch und Gummi arabicum werden bei ca. 85°C in Wasser gelöst, auf 70°C gekühlt und dann Titandioxid darin suspendiert.

Dieses Gemisch wird unter Rühren bei 70°C gehalten und in einem Hartdragierverfahren auf Kaugummi-Kissen aufgetragen (ca. 50 - 80 Einzelaufträge).

Die Kaugummi-Einlagen (60 kg) werden in einem Dia-coater 1200 (Firma Driam, Eriskirch) bewegt und mit Luft (Temperatur 25°C, Taupunkt 0°C) im Gegenstromverfahren nach jedem Auftrag für 2 - 5 Minuten getrocknet.

Der Vorteil des eingesetzten zuckerfreien Rohstoffes (1,1-GPM angereichertes Gemisch) besteht insbesondere darin, daß durch die geringe Löslichkeit des auf den Kernen entstehenden 1,1-GPM-Dihydrats



eine Sperrschicht um den Kern ausgebildet wird, die die Diffusion von Wasser und anderen flüchtigen Anteilen (Aromen) aus dem Kern verhindert. Dadurch kommt es nicht zum Austrocknen, wie es bei anderen Dragées häufig beobachtet wird. Auch die sensorisch feststellbare Knusprigkeit bleibt länger erhalten.

#### Beispiel 4

Herstellung dragierter Produkte im "Dual-composition"-Verfahren

##### Rezeptur I:

1,1-GPM angereichertes Gemisch (85% 1,1-GPM, 15% 1,6-GPS)	15 kg
Gummi arabicum	0,6 kg
Titandioxid	0,25 kg
Wasser	9,5 kg

##### Rezeptur II:

1,6-GPS angereichertes Gemisch (77% 1,6-GPS, 23% 1,1-GPM)	16 kg
,9	kg
Gummi arabicum	0,6 kg
Titandioxid	0,25 kg
Wasser	7,25 kg

### Verfahren

Rezeptur I wird wie im Beispiel 3 beschrieben hergestellt und auf die Kaugummi-Einlagen aufgesprüht, wobei die Hälfte der Dragéedecke (Schichten direkt auf dem Kern) in 45 Einzelaufträgen aufgebracht wird.

Rezeptur II wird wie Rezeptur I hergestellt, wobei jedoch die Temperatur der Mischung 60°C beträgt. In 35 Einzelaufträgen wird diese Suspension auf die mit Rezeptur I andragierten Kaugummi-Einlagen bis zum gewünschten Dragée-Endgewicht gebracht.

Die Versuchsparameter entsprechen denen des Beispiels 3.

Das schwerlösliche 1,1-GPM-Dihydrat aus Rezeptur I (siehe auch Beispiel 3) bildet eine Sperrschicht gegen Feuchtigkeit aus dem Kern. Die 1,6-GPS angereicherte Außenschicht beeinflusst das Süßempfinden positiv, wie sensorische Untersuchungen (Schwellenwertermittlungen, paarweise Unterschiedsprüfung) ergeben.

### Beispiel 5

Herstellung dragierter Produkte im Suspensionsverfahren

Rezeptur

1,6-GPS angereichertes Gemisch (73% 1,6-GPS, 27% 1,1-GPM)	43,6 kg
Wasser	29 kg
Acesulfam K	0,05 kg
Aspartam	0,05 kg
Titandioxid	1,0 kg
Gummi arabicum	2,05 kg
1,6-GPS angereichertes Gemisch (Pulver, 77% 1,6-GPS, 23% 1,1-GPM)	24,25 k

Herstellung der Suspension

Unter Rühren wird 1,6-GPS angereichertes Gemisch (43,6 kg) und Gummi arabicum in Wasser aufgelöst und die Lösung auf 75°C erhitzt, bis eine kristallfreie Lösung vorliegt; diese Lösung wird auf ca. 60°C abgekühlt, Aspartam, Acesulfam K, Titandioxid und 1,6-GPS angereichertes Gemisch (Pulver) zugegeben, bis eine homogene Masse vorliegt. Die Temperatur der Suspension wird auf 55°C reguliert und während des Prozesses beibehalten.

Das Dragieren erfolgt analog dem unter Beispiel 3 beschriebenen Verfahren. Es ergibt sich ein hoher Trockensubstanzauftrag pro Zeiteinheit. Unter anderem durch die erhöhte Löslichkeit von 1,6-GPS wird beim Verzehr ein schnelleres Süßempfinden wahrgenommen.

### Beispiel 6

Herstellung von Kaugummi (Streifen) enthaltend ein 1,6-GPS angereichertes und ein 1,1-GPM angereichertes 1,1-GPM/1,6-GPS Gemisch

#### Rezeptur

Kaubaase Nostic TWA	1,5 kg
1,6-GPS angereichertes Gemisch (76,5% 1,6-GPS, 23,5% 1,1-GPM)	2,0 kg
Sorbit sirup (70% TS)	0,6 kg
1,1-GPM angereichertes Gemisch (85% 1,1-GPM, 15% 1,6-GPS)	0,5 kg
Glycerin	0,15 kg
Menthol	0,15 kg
Aroma (Spearmint)	0,1 kg
Aspartam	2,5 g
Acesulfam K	2,5 g

#### Herstellung

Die Kaugummibase wird in einem Wärmeschränk bei ca. 55°C erwärmt, bevor sie in den Knetter gegeben wird, anschließend wird die Kaugummibase 1 - 2 Minuten geknetet. Während des Knetens werden die pulverigen Zutaten (1,1-GPM und 1,6-GPS angereichertes Gemisch, Süßstoff, Menthol) nach und nach in der angegebenen Reihenfolge zugegeben, danach Aroma, Sorbitsirup und Glycerin. Geknetet wird, bis die Masse homogen ist (Endtemperatur ca. 45°C). Die Masse wird aus dem Knetter genommen und in ca. 1-kg-schwere Portionen geteilt.

Die portionierte Kaugummimasse wird ca. 15 - 20 Minuten auf einer Talkum bestreuten Unterlage zwischengelagert, mit einem geeigneten Extruder extrudiert und wie üblich weiterverarbeitet.

Der weitgehende Ersatz des leichtlöslichen Zuckeralkohols Sorbit und der vollständige Ersatz des ebenfalls leichtlöslichen Maltit durch die geringer löslichen Zuckeralkohole 1,6-GPS und 1,1-GPM führt zu dem sogenannten "long-lasting" Effekt (Geschmacksverstärkung).

Das Produkt ist insbesondere auch für Diabetiker geeignet.

#### Beispiel 7

Herstellung von Weichkaramellen (Fruchtgeschmack) enthaltend ein 1,6-GPS angereichertes und ein 1,1-GPM angereichertes 1,1-GPM/1,6-GPS Gemisch

#### Rezeptur

1,6-GPS angereichertes Gemisch (67% 1,6-GPS, 33% 1,1-GPM)	24	kg
Raftilose L95 (80% TS, Fructooligosaccharide)	51	kg
Wasser	5	kg
Gelatine 120 Bloom (40%)	3,6	kg
Pflanzenfett (34 - 36° Sp)	6,0	kg
Emulgator	0,8	kg
Zitronensäure (Monohydrat)	0,7	kg
1,1-GPM angereichertes Gemisch (85% 1,1-GPM, 15% 1,6-GPS)	8	kg
Aroma (Zitrone)	0,1	kg

### Herstellung

Das 1,6-GPS angereicherte Gemisch, Raftilose L95 und Wasser werden in einem Satzkoher auf 132 - 136°C (je nach gewünschter Konsistenz) gekocht, die Gelatinelösung, Pflanzenfett, Emulgator, Zitronensäure und 1,1-GPM angereichertes Gemisch in der angegebenen Reihenfolge zugegeben und bei hoher Geschwindigkeit 2 - 3 Minuten gemischt, bis eine homogene Masse vorliegt. Zuletzt wird Aroma zugegeben und der Kessel entleert. Vorteilhaft ist das Homogenisieren unter Verwendung eines geeigneten Homogenisators (Homozenta). Die auf 44 - 46°C gekühlte Weichkaramelmasse wird dann 5 -10 Minuten gezogen (Temperatur dann 47 - 49°C).

Im Gegensatz zu üblichen zuckerfreien Weichkaramellen enthält das oben hergestellte Produkt nur diabetikergeeignete Zutaten.

### Beispiel 8

Herstellung von Hartkaramellen enthaltend ein 1,1-GPM angereichertes 1,1-GPM/1,6-GPS Gemisch

### Rezeptur

1,1-GPM angereichertes Gemisch (85% 1,1-GPM, 15% 1,6-GPS)	25	kg
Wasser	8	kg
Zitronensäure	0,3	kg
Aroma (Ananas)	0,1	kg
Acesulfam K	25	g

### Herstellung

Das 1,1-GPM angereicherte Gemisch und Wasser werden im Bonbonkocher auf 155 - 160°C gekocht, 5 Minuten vollem Vakuum ausgesetzt und nach Abkühlen der Masse auf 110 - 115°C werden Säure, Aroma und Süßstoff zugegeben. Anschließend wird die Masse zu Bonbons geprägt und gekühlt.

Alternativ kann die obige Rezeptur ohne den Wasserezusatz direkt in einer Schmelzextrusion zu Bonbons verarbeitet werden. Das Schmelzextrusionsverfahren kann selbstverständlich auch angewendet werden, falls Hartkaramellen aus 1,6-GPS angereicherten Gemisch hergestellt werden.

1,1-GPM angereicherte Hartkaramellen bilden an der Oberfläche eine mikrokristalline Grenzschrift aus 1,1-GPM-Dihydrat aus, die zu einer verminderten Klebrigkeit führt und die weitere Wasseraufnahme aus der Atmosphäre reduziert (günstiges Lagerverhalten). Die Produkte sind diabetikergesegnet.

Desweiteren weisen 1,1-GPM angereicherte Hartkaramellen eine erhöhte Temperaturstabilität auf. Die Temperaturstabilität wird durch den Glasübergangspunkt  $T_g$ °C beschrieben, d.h. 1,1-GPM angereicherte Hartkaramellen haben einen höheren Glasübergangspunkt ( $T_g = 65,6^\circ\text{C} \pm 1,8^\circ\text{C}$  im Vergleich zu Isomalt<sup>R</sup> Hartkaramellen  $T_g = 57,5^\circ\text{C} \pm 1,7^\circ\text{C}$ ).

### Beispiel 9

Herstellung eines Komprimates aus 1,1-GPM und 1,6-GPS angereicherten 1,1-GPM/1,6-GPS Gemischen

Rezeptur

	Fruchtaroma	Mintaroma
a) 1,1-GPM angereichertes Gemisch (85% 1,1-GPM, 15% 1,6-GPS)	9,9 kg	9,9 kg
b) 1,6-GPS angereichertes Gemisch (83% 1,6-GPS, 17% 1,1-GPM)	9,9 kg	9,9 kg
Acesulfam K	15 g	15 g
Zitronensäure	30 g	-
Aroma	50 g	50 g
Magnesiumstearat	50 g	50 g

Herstellung von Lutschtabletten (Kautabletten)

Die Komponenten werden gemischt und in einer Exzenterpresse unter folgenden Bedingungen gepreßt:

Preßkraft 20 - 70 kN

spezifische Preßkraft 0,2 - 0,9 kN/mm<sup>2</sup>

Für Lutschtabletten wird a) 1,1-GPM angereichertes Gemisch, für Kautabletten wird b) 1,6-GPS angereichertes Gemisch verwendet.

Aufgrund der geringen Löslichkeit des 1,1-GPM angereicherten Gemisches wird ein langsames Auflösen und damit ein verlängertes Freisetzen von Aroma oder Wirkstoffen bei pharmazeutischen Komprimaten bewirkt. Figur 9 illustriert die gegenüber einem 1,6-GPS angereicherten Komprimat geringere Löslichkeit eines 1,1-GPM angereicherten Komprimats. Die 1,6-GPS angereicherten Komprimata wurden ohne Hilfsmittel bei 70 kN, die 1,1-GPM angereicherten



Komprimate bei 50 kN, ebenfalls ohne Hilfsmittel, verpreßt.

#### Beispiel 10

Herstellung gefüllter Hartkaramellen, wobei die Hülle 1,1-GPM angereichertes Gemisch und die flüssige Füllung 1,6-GPS angereichertes Gemisch enthält

##### 1. Hartkaramelmasse

1,1-GPM angereichertes Gemisch (85% 1,1-GPM, 15% 1,6-GPS)	25 kg
--	-------

Wasser	8 kg
Zitronensäure	0,3 kg
Zitronenaroma	0,03 kg

##### Herstellung

Das 1,1-GPM angereicherte Gemisch und Wasser werden im Bonbonkocher bei 155 -160°C gekocht, 5 Minuten vollem Vakuum ausgesetzt und anschließend Säure und Aroma zugegeben. Die Schmelze wird auf 65 - 70°C im Kegelroller abgekühlt.

## 2. Füllung

### Rezeptur

Raftilose L95 (Fructooligosaccharide)	2,5 kg
1,6-GPS angereichertes Gemisch (82% 1,6-GPS, 18% 1,1-GPM)	5,9 kg
Wasser	1,5 kg
Zitronensäure	0,09 kg
Zitronenaroma	0,01 kg

### Herstellung

Raftilose L95 wird mit Wasser auf 80°C erwärmt, darin wird feinpulvriges 1,6-GPS angereichertes Gemisch aufgelöst, nach Abkühlen auf 70°C wird Säure und Aroma zugegeben und als Füllung im Kegelroller in die plastische Schmelze aus 1,1-GPM angereichertem Gemisch verarbeitet. Die Füllung beträgt ca. 10 - 15% der Gesamtbonbonmasse.

Die Decke der gefüllten Hartkaramellen ist stabil gegen atmosphärische Wasseraufnahme (gutes Lagerverhalten), die Füllung ist flüssig und wegen Fehlens von Maltitsirup diabetikergeeignet.

### Beispiel 11

Herstellung von dragierten Weichkaramellen, wobei die Decke 1,1-GPM angereichertes Gemisch und der Kern 1,6-GPS angereichertes Gemisch enthält

Die Rezeptur für den Weichkaramellenkern entspricht der Rezeptur wie in Beispiel 7 beschrieben.

Die Rezeptur für die Dragéedecke entspricht der in Beispiel 3 angegebenen Mischung.

Die erhaltenen dragierten Weichkaramellen weisen erhöhte Lagerstabilität auf und sind für Diabetiker geeignet.

#### Beispiel 12

Ersatz von gut löslichen Zuckeraustauschstoffen durch ein 1,6-GPS angereichertes Gemisch in Schokolade, insbesondere kalorienreduzierter Schokolade

SchokoladeRezeptur der Mischung

	Bitterschokolade	Milchsokolade
Kakaomasse	45 kg	11 kg
1,6-GPS angereichertes Gemisch (82% 1,6-GPS, 18% 1,1-GPM)	44 kg	39 kg
Haselnußpaste	3 kg	3 kg
Vollmilchpulver	-	26 kg
Kakaobutter	-	17 kg
Süßstoffe	0,1 kg	0,1 kg

Rezeptur der Conchiermasse

	Bitterschokolade	Milchsokolade
Schokoladenmischung	92,1 kg	96,1 kg
Kakaobutter	7,0 kg	3,0 kg
Lezithin	0,5 kg	0,5 kg
Aroma 1	0,4 kg	0,3 kg
Aroma 2	-	0,1 kg

Verfahrenstechnische Daten

Verfahrensparameter	Bitterschokolade	Milchsokolade
Mischzeit (min)	ca. 5	ca. 10
Temperatur nach dem Mischen	ca. 37°C	ca. 37°C
Walzenleistung kg/h Vorwalze		
je nach Spaltenbreite und Walzenlänge	1200 - 1900	1200 - 1900
Walzenleistung kg/h Feinwalze (1000 mm lang)	280 - 300	280 - 300
Conchiertemperatur	max. 70°C	max. 60°C
Conchierzeit (h)	24	24

Selbstverständlich ist das 1,6-GPS angereicherte Gemisch auch zur Herstellung von kalorienreduzierter Schokolade geeignet, in der Fettersatzstoffe wie Inulin oder Polydextrose eingesetzt werden. Es können so Schokoladen hergestellt werden, die weniger als 31%, bevorzugt weniger als 30%, und besonders bevorzugt weniger als 29% Fettgehalt aufweisen.

Die Verwendung 1,6-GPS angereicherten Gemisches ermöglicht es durch den geringen Gehalt an Kristallwasser ( $< 1\%$ ), die Conchiertemperatur gegenüber den herkömmlichen Rohstoffen deutlich zu erhöhen. Es ergeben sich verbesserte Fließeigenschaften der Schokoladenmassen während der Verarbeitung. Das erfindungsgemäße 1,6-GPS angereicherte Gemisch ermöglicht also die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Schokoladeherstellung.

#### Beispiel 13

Sensorische Analyse der Süßkraft von 1,1-GPM- beziehungsweise 1,6-GPS angereicherten 1,1-GPM/1,6-GPS-Mischungen

Für die Analyse der Süßkraft wurde als 1,1-GPM angereichertes Gemisch ein Gemisch mit einem Verhältnis von 1,1-GPM /1,6-GPS von 6,79 : 1 verwendet. Als 1,6-GPS angereichertes Gemisch wurde ein Gemisch mit einem Verhältnis von 1,6-GPS/1,1-GPM von 4,51 : 1 verwendet.

Die Gemische wurden den Probanden in Form wässriger Lösungen verabreicht.

Schwellenwertermittlung:Konzentrationsreihe 1 (1,1-GPM) der Schwellenprüfung

Probenkennzeichnung	Konzentration [g/100g]	Erkennung des Schwellenwertes [%]
220895/1	0	0
220895/2	2	57,14
220895/3	4	14,28
220895/B	5	28,57
220895/4	6	0

Tabelle II

Konzentrationsreihe 2 (1,6-GPS) der Schwellenprüfung

Probenkennzeichnung	Konzentration [g/100g]	Erkennung des Schwellenwertes [%]
220895/5	0	0
220895/6	2	71,43
220895/7	4	14,28
220895/A	5	14,28
220895/8	6	0

Tabelle III

Bei Verwendung eines 1,6-GPS angereicherten Gemisches wird eine geringe Zuckeralkoholkonzentration eher erkannt als bei Verwendung eines 1,1-GPM angereicherten Gemisches.

Unterschiedsprüfung:

Bei der paarweisen Unterschiedsprüfung (Duo-Test) zeigte sich, daß 62,5% (5 von 8 Probanden) die 1,6 GPS-reiche Mischung in einer 10 %iger Konzentration als süßer empfanden und 37,5% (3 von 8 Probanden) die 1,1-GPM-reiche Mischung.

Beispiel 14:

Herstellung und Untersuchung erfindungsgemäßer Hartkaramellen

Zur Herstellung verschiedener Hartkaramellen wurden als Rohstoffe hydrierte Isomaltulose (1) (ISOMALT<sup>R</sup>) und die erfindungsgemäßen Gemische (2) bis (7) wie in Tabelle IV ausgeführt, eingesetzt (TS: Trockensubstanz).

Rohstoffbezeichnung	1,1-GPM Anteil (% TS)	1,6-GPS- Anteil (% TS)
Isomalt <sup>R</sup> (1)	48,6	50,3
Isomalt PU-3,3/55-F (2)	16,7	81,3
Isomalt PU-1,9/45-F (3)	23,1	75,1
Isomalt PU-1/35-F (4)	32,8	65,6
Isomalt PU-3,3/55-FK (5)	60,7	38,3
Isomalt PU-1,9/45-FK (6)	72,4	26,8
Isomalt PU-1/35-FK (7)	83,2	16,4

Tabelle IV

Die Karamellen wurden bei 70 % relativer Feuchte bei 25°C unterschiedliche Zeit gelagert (Wassergehalt der Karamellen: 1,5 %).

Die Fig. 10 verdeutlicht, daß die Hartkaramellen aus herkömmlicher hydrierter Isomaltulose im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Produkten eine erheblich erhöhte Wasseraufnahme im Lagertest aufweisen. Die erfindungsgemäßen Karamellen sind daher erheblich besser lagerfähig.



**Ansprüche**

1. Dragierte Produkte umfassend einen Kern und eine Decke, wobei die Decke wenigstens eine Schicht aus einem 1,6 GPS (6-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit) angereicherten Gemisch aus 1,6 GPS und 1,1 GPM (1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit) in einem Verhältnis von 57 Gew.-% : 43 Gew.-% bis 99 Gew.-% : 1 Gew.-% und/oder aus einem 1,1 GPM angereichertem Gemisch aus 1,6 GPS und 1,1 GPM in einem Verhältnis von 1 Gew.-% : 99 Gew.-% bis 43 Gew.-% : 57 Gew.-% enthält.
2. Dragierte Produkte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß jeweils mindestens eine, vorzugsweise 25 bis 45 Schicht(en) des 1,6 GPS und 1,1 GPM angereicherten Gemisches vorhanden sind.
3. Dragierte Produkte nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Decke zusätzlich Gummi arabicum in einer Menge von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% bezogen auf die Trockensubstanz der Decke enthält.

4. Dragierte Produkte nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Decke 10 - 90 Gew.-%, insbesondere 25 bis 35 Gew.-% des dragierten Produktes aufweist.

5. Dragierte Produkte nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Farbstoffe in der Decke enthalten sind.

6. Dragierte Produkte nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff Titandioxid ist.

7. Dragierte Produkte nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Zuckeraustauschstoffe, insbesondere Xylit, Mannit, Sorbit, Maltit, Lactit, Erythrit und/oder Füllstoffe insbesondere Polydextrose, Inulin oder Calciumcarbonat in der Decke enthalten sind.

8. Dragierte Produkte nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß oberflächenaktive Substanzen, insbesondere Polysorbate und/oder Filmbildner, insbesondere Carboxymethyl-Cellulose Methylcellulose-Gelatine, Hydroxypropyl-Cellulose, Hydroxyethyl-Cellulose oder Ethyl-Cellulose in der Decke enthalten sind.

9. Dragierte Produkte nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern ein Kaugummi-Kissen, eine Kaugummi-Kugel, eine Frucht, Nuß, Schokolinse, Hartkaramelle, Weichkaramelle, Gelee, Gummi arabicum-Produkt, Nonpareilles, Lie-

besperle, Snack, pharmazeutisches Produkt oder stückiges Lebensmittelprodukt ist.

10. Verfahren zur Herstellung eines 1,6 GPS und eines 1,1 GPM angereicherten 1,6 GPS und 1,1 GPM enthaltenden Gemisches aus hydrierter Isomaltulose, **dadurch gekennzeichnet**, daß hydrierte Isomaltulose in Wasser gelöst wird, kristalline hydrierte Isomaltulose in einer Menge zugesetzt wird, daß deren Löslichkeit überschritten wird, die entstandene Suspension gefiltert und das 1,6 GPS angereicherte Filtrat vom 1,1 GPM angereicherten Filterkuchen abgetrennt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Suspension durch Mischen von hydrierter Isomaltulose mit Wasser bei einer Temperatur von 20°C bis 95°C hergestellt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß kristalline hydrierte Isomaltulose in einer Menge zugesetzt wird, daß deren Löslichkeit um 1% bis 40% überschritten wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gesamtfeststoffgehalt bei 50 Gew.-% bis 90 Gew.-% liegt.

14. Gemisch, bestehend aus 1,6 GPS und 1,1 GPM in einem Verhältnis von 57 Gew.-% : 43 Gew.-% bis 99 Gew.-% : 1 Gew.-%.

- 42 -

15. Gemisch, bestehend aus 1,6 GPS und 1,1 GPM in einem Verhältnis von 1 Gew.-% : 99 Gew.-% bis 43 Gew.-% : 57 Gew.-%.

16. Produkt umfassend mindestens ein Gemisch nach einem der Ansprüche 14 oder 15.

17. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 9 und 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Produkt Gelatine, Fett oder Fettersatzstoffe enthält.

18. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 9 und 16 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß dieses einen Intensivsüßstoff, insbesondere Cyclamat, Saccharin, Aspartam, Glycyrrhizin, Neohesperidin Dihydrochalcon, Thaumatin, Monellin, Acesulfam, Alitam oder Sucralose enthält.

19. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 9 und 14 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Produkt eine Hartkaramelle, Weichkaramelle, Gelatineprodukte, Schokolade, Negerkuß, Kaugummi-Kissen, Eiskrem, Fruchtzubereitung, Kaugummi-Streifen, Schaumzuckerware, Backware, Keks oder Arzneimittel ist.

20. Verfahren zur Herstellung eines dragierten Produktes nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens einmal eine Lösung oder Suspension des Gemisches nach Anspruch 14 und/oder zeitlich davor oder anschließend eine Lösung oder Suspension des Gemisches nach Anspruch 15 auf den Kern aufgetragen wird und vor dem Auftragen jeder Schicht das Lösungsmittel verdampft wird.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß jeweils 25 bis 45 Aufträge der Lösung oder Suspension des 1,1 GPM und 1,6 GPS angereicherten Gemisches durchgeführt werden.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweils aufgetragene Schicht nach ihrem Auftragen mit einem Gasstrom getrocknet wird, der einen Taupunkt von  $-15^{\circ}\text{C}$  bis  $+10^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $0^{\circ}\text{C}$  aufweist.

1 / 10

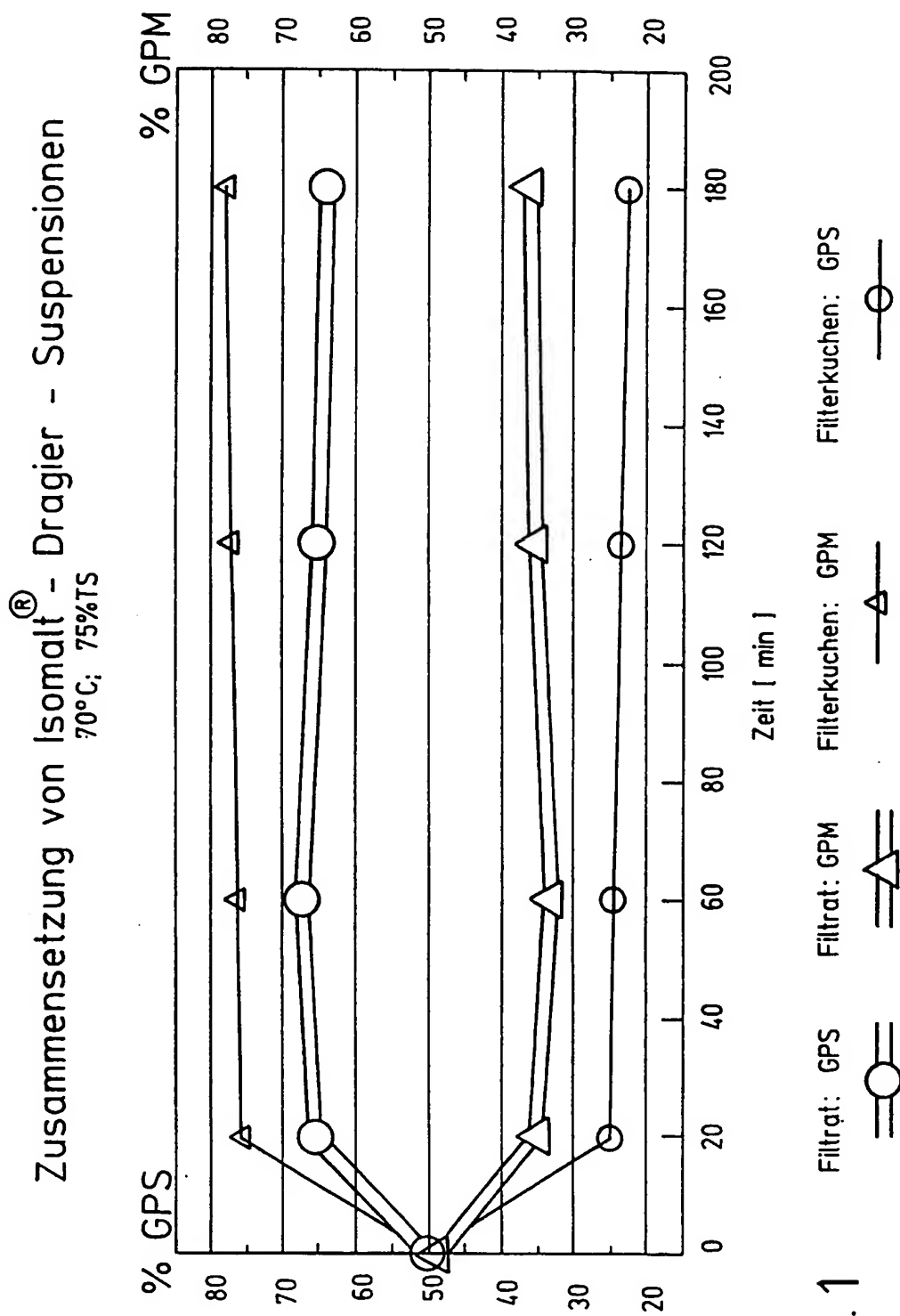


Fig. 1

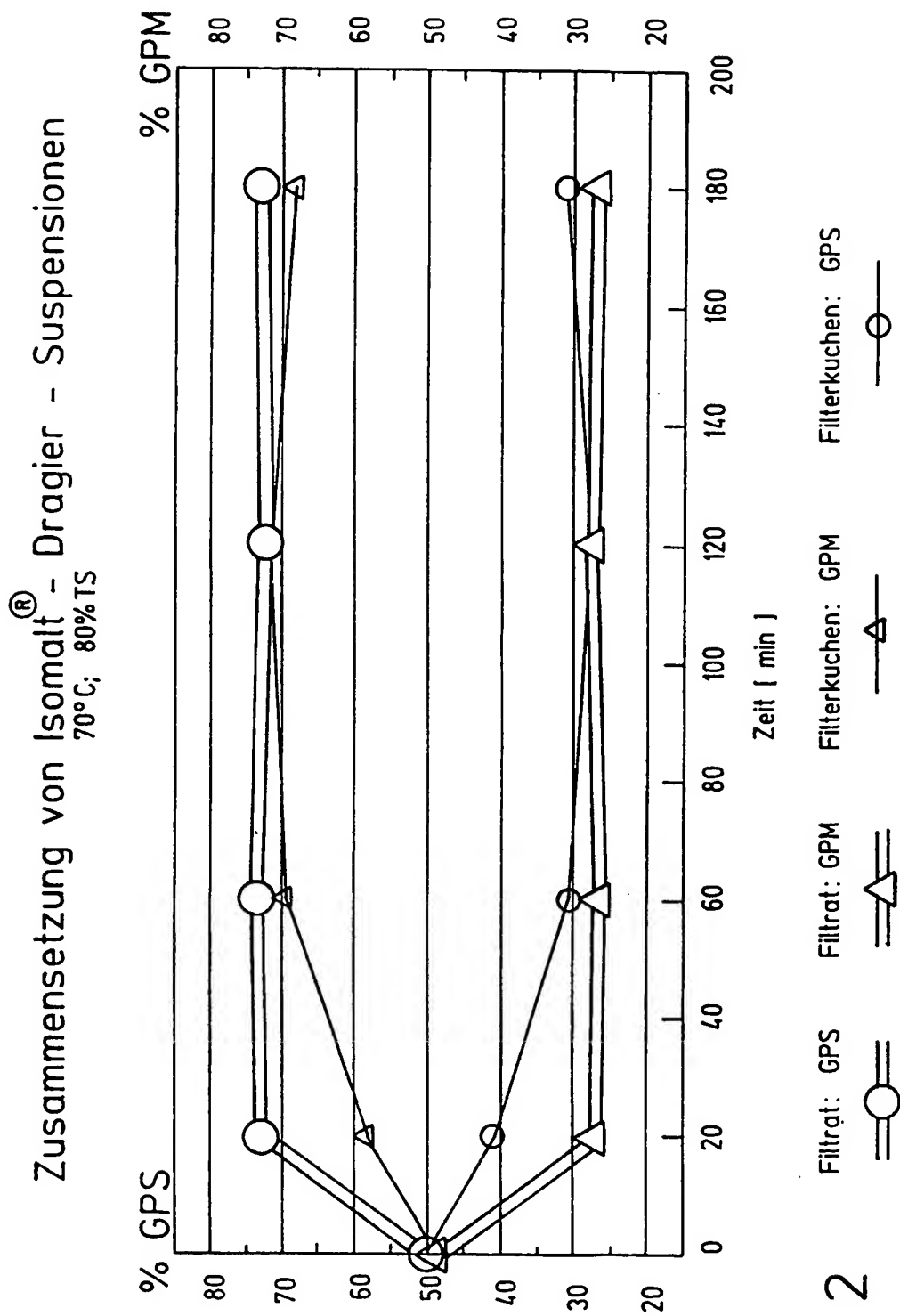


Fig. 2

Zusammensetzung von Isomalt<sup>®</sup> - Dragier - Suspensionen  
60°C; 75%TS

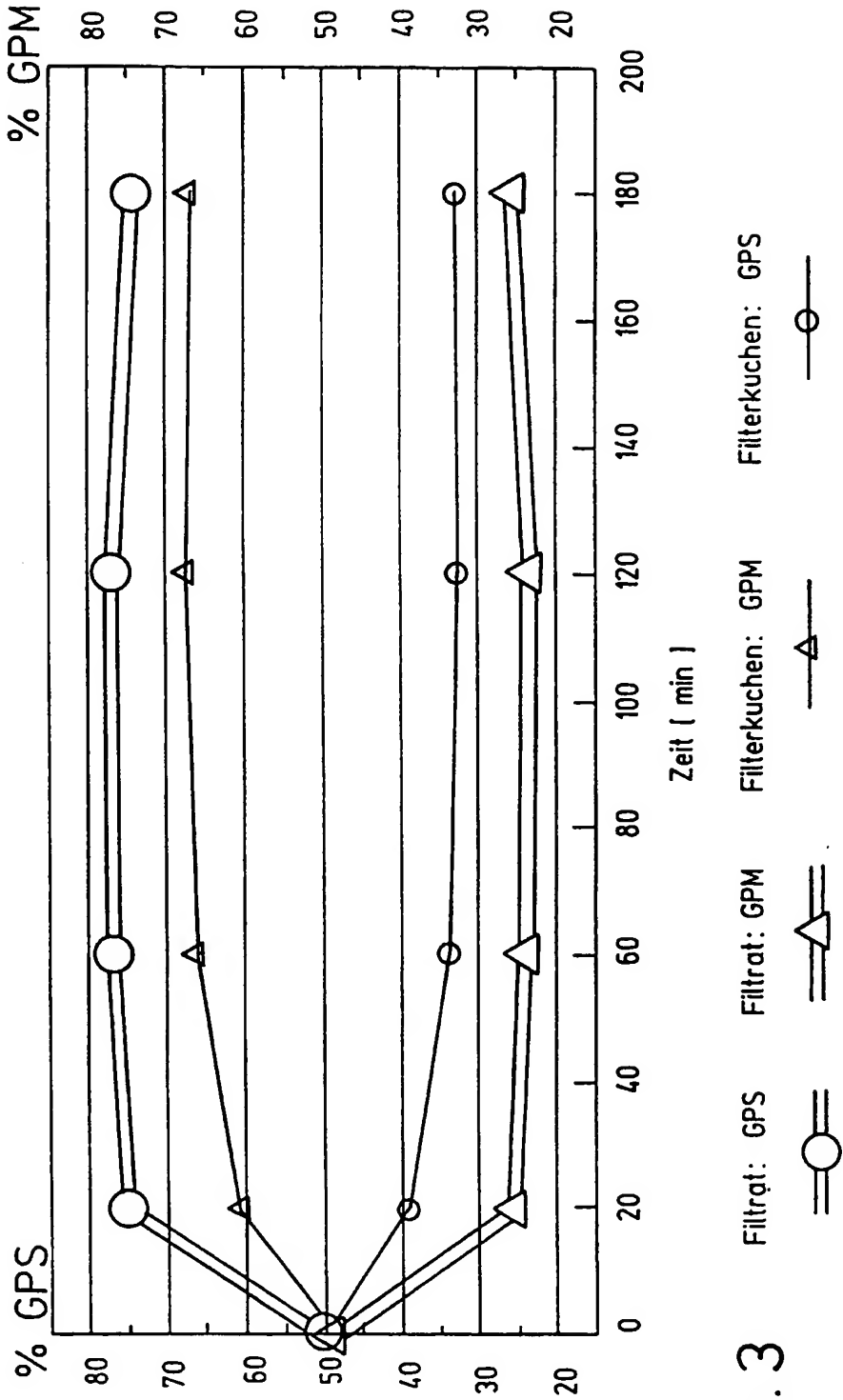


Fig. 3



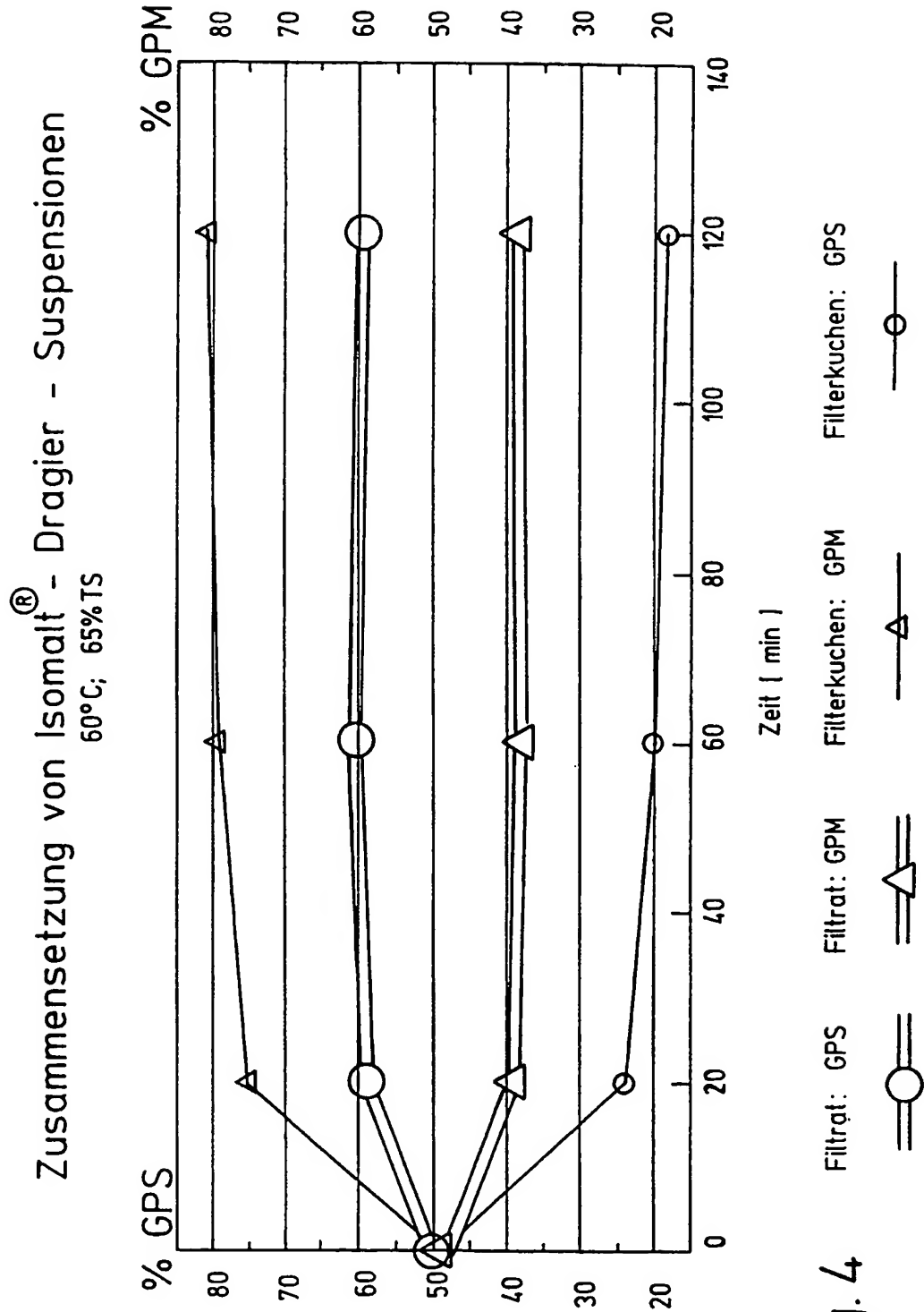


Fig. 4

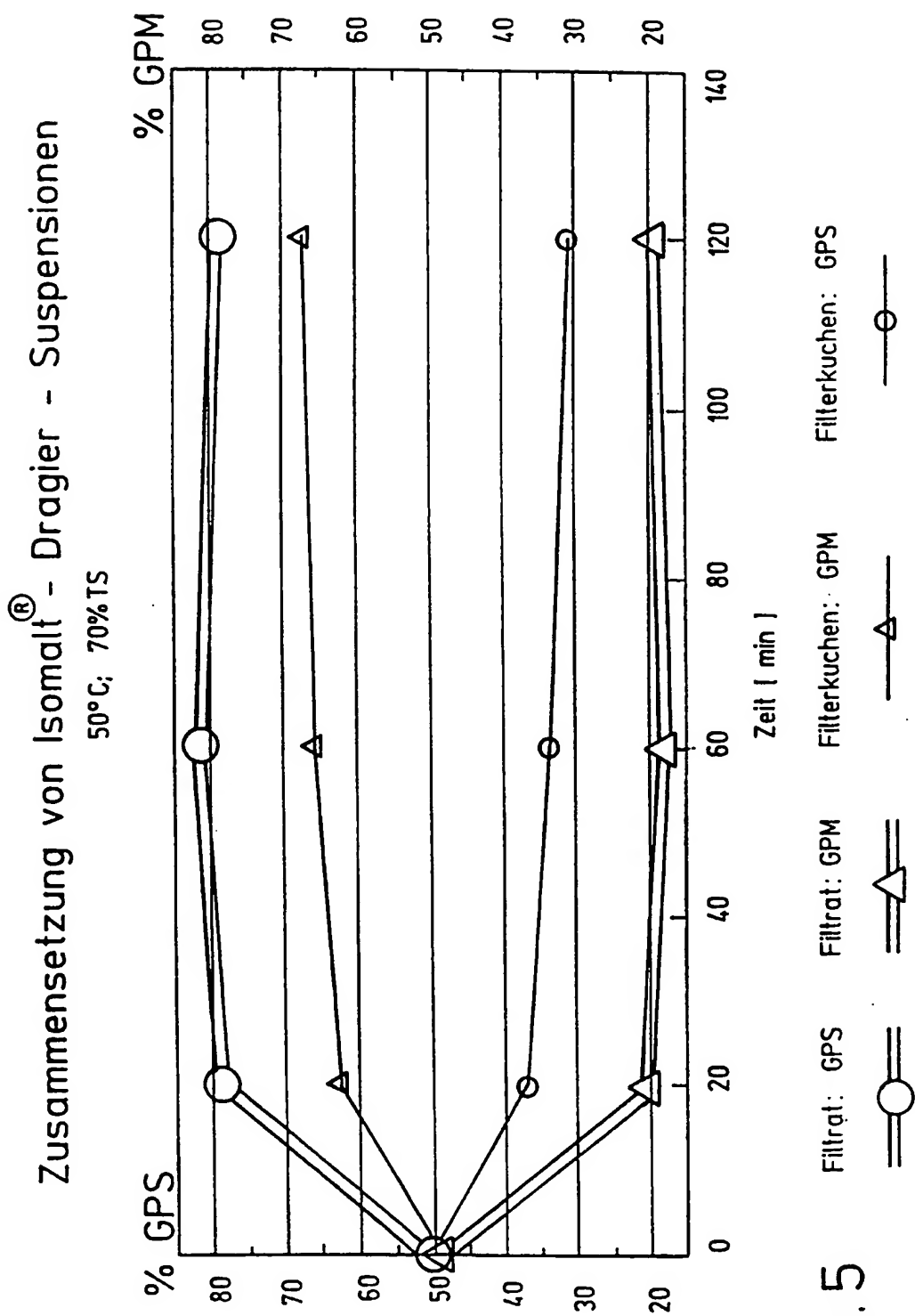


Fig. 5

Löslichkeit von ISOMALT<sup>®</sup> in Wasser ( g / 100 g Lösung )

Temperatur (°C)	ISOMALT <sup>®</sup>
0	8,5
2	10,1
4	11,7
6	13,3
8	14,9
10	16,5
12	18,1
14	19,7
16	21,3
18	22,9
20	24,5
22	26,0
24	27,6
26	29,2
28	30,8
30	32,4
32	34,0
34	35,6
36	37,2
38	38,8
40	40,4
42	42,0
44	43,6
46	45,2
48	46,8
50	48,4
52	50,0
54	51,6
56	53,2
58	54,7
60	56,3
62	57,9
64	59,5
66	61,1
68	62,7
70	64,3
72	65,9
74	67,5
76	69,1
78	70,7
80	72,3

Fig. 6

Bx - Werte gesättigter "Isomalt"<sup>®</sup> - Lösungen  
Trockensubstanz (Bx)

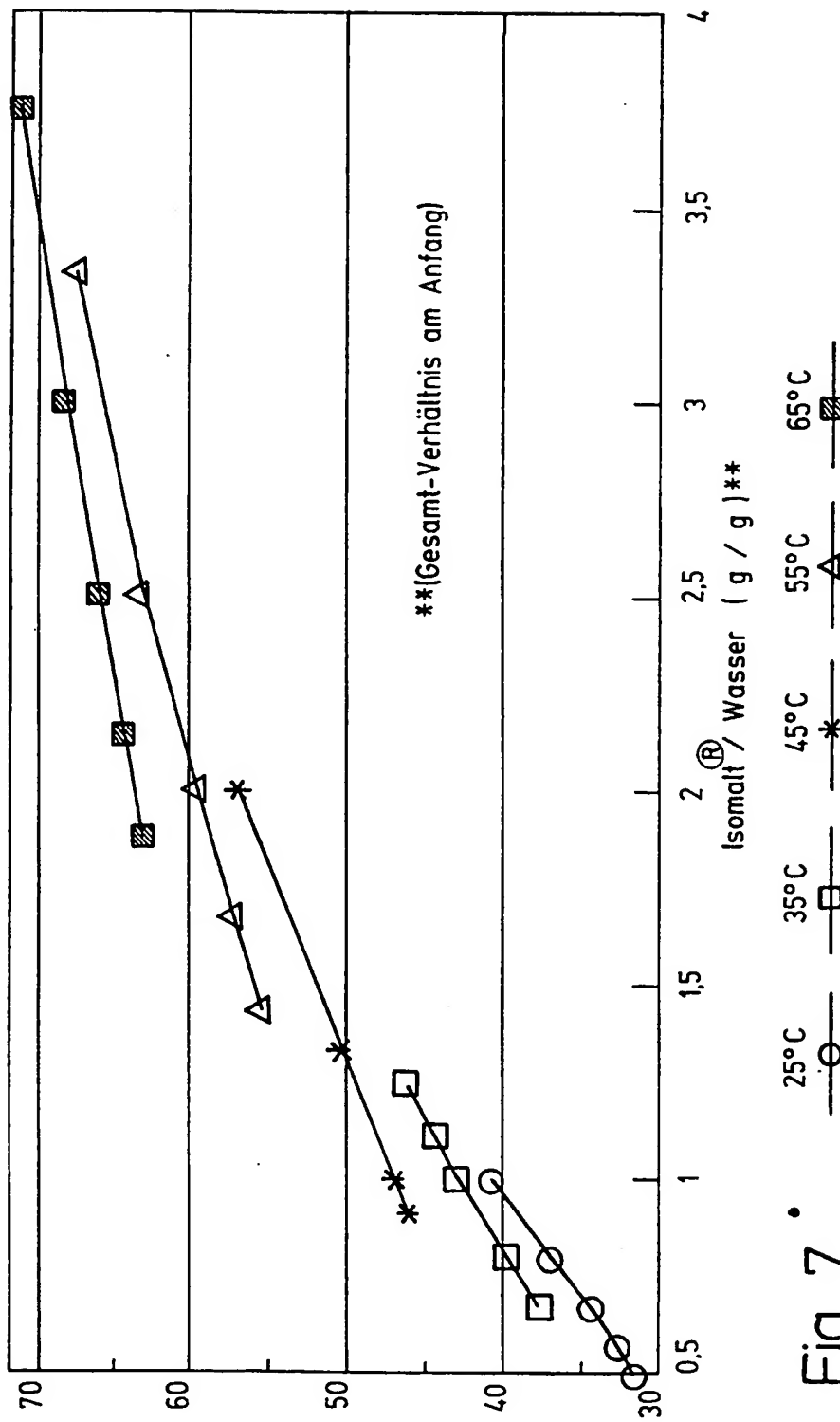


Fig. 7

Zusammensetzung gesättigter "Isomalt"<sup>®</sup> - Lösungen  
Verhältnis (GPS / GPM)

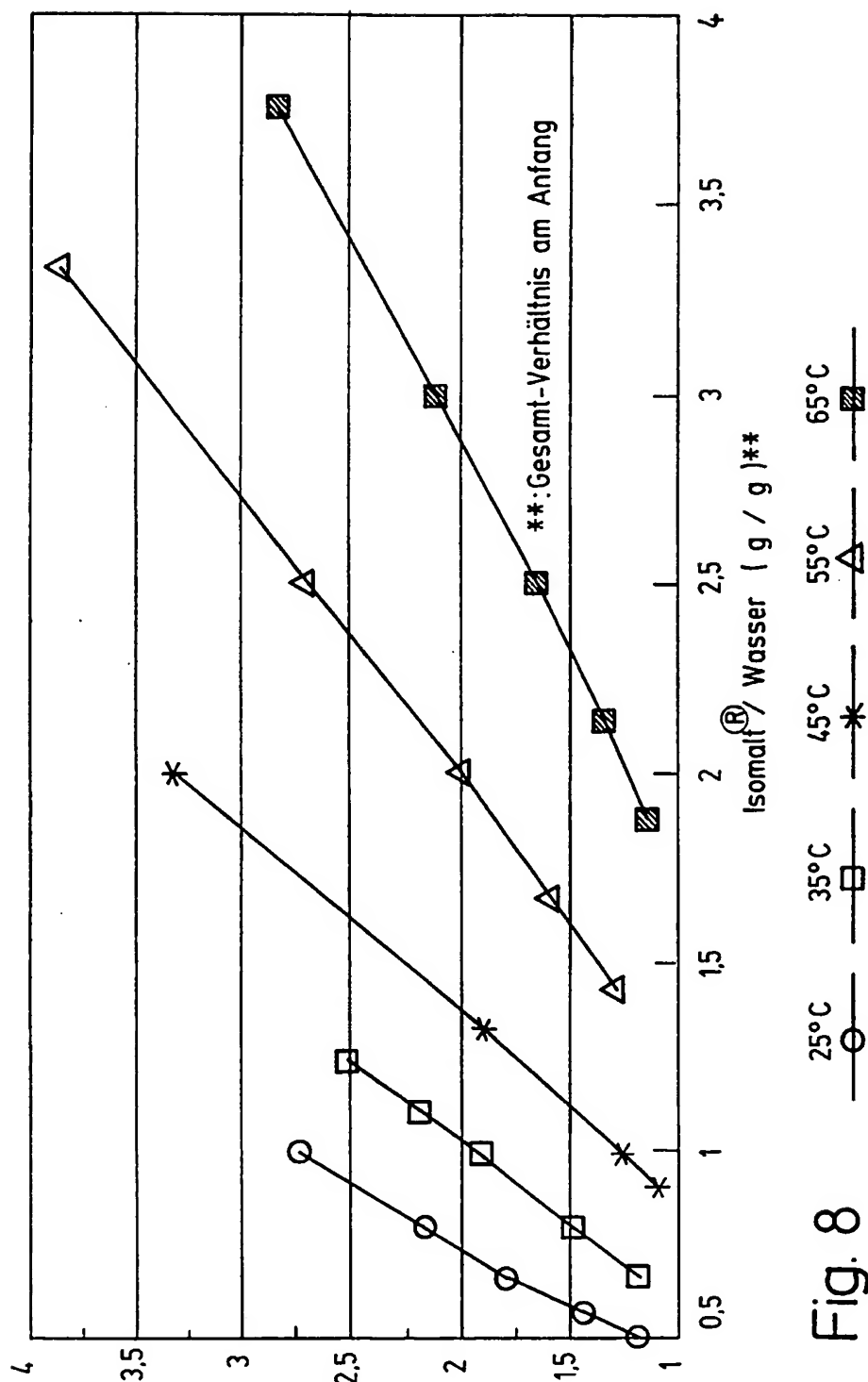


Fig. 8

**Auflösekinetik von Modell - Komprimaten**

GPS-reiche Fraktion (80% GPS)

GPM-reiche Fraktion (86% GPM)

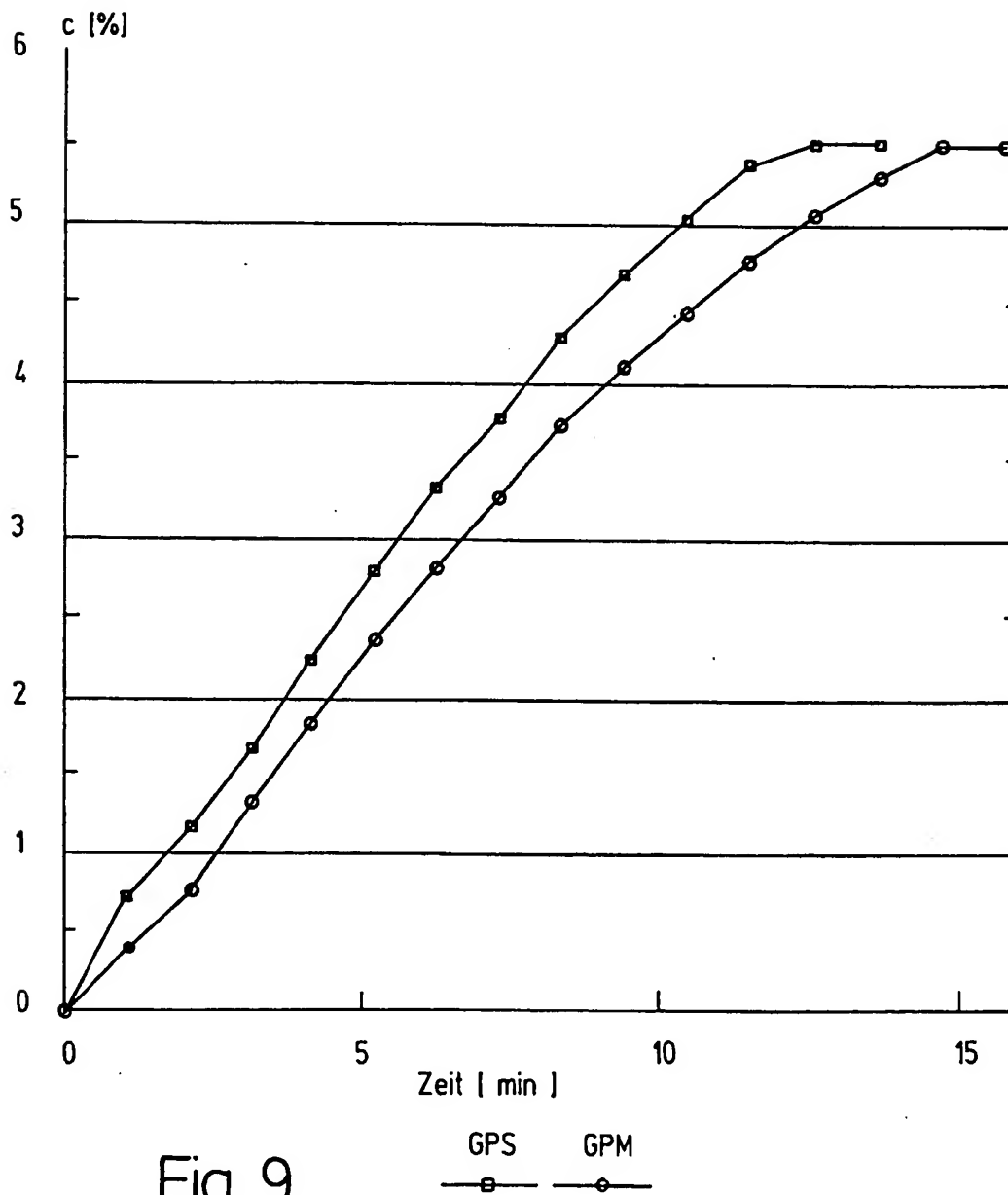


Fig. 9

10 / 10

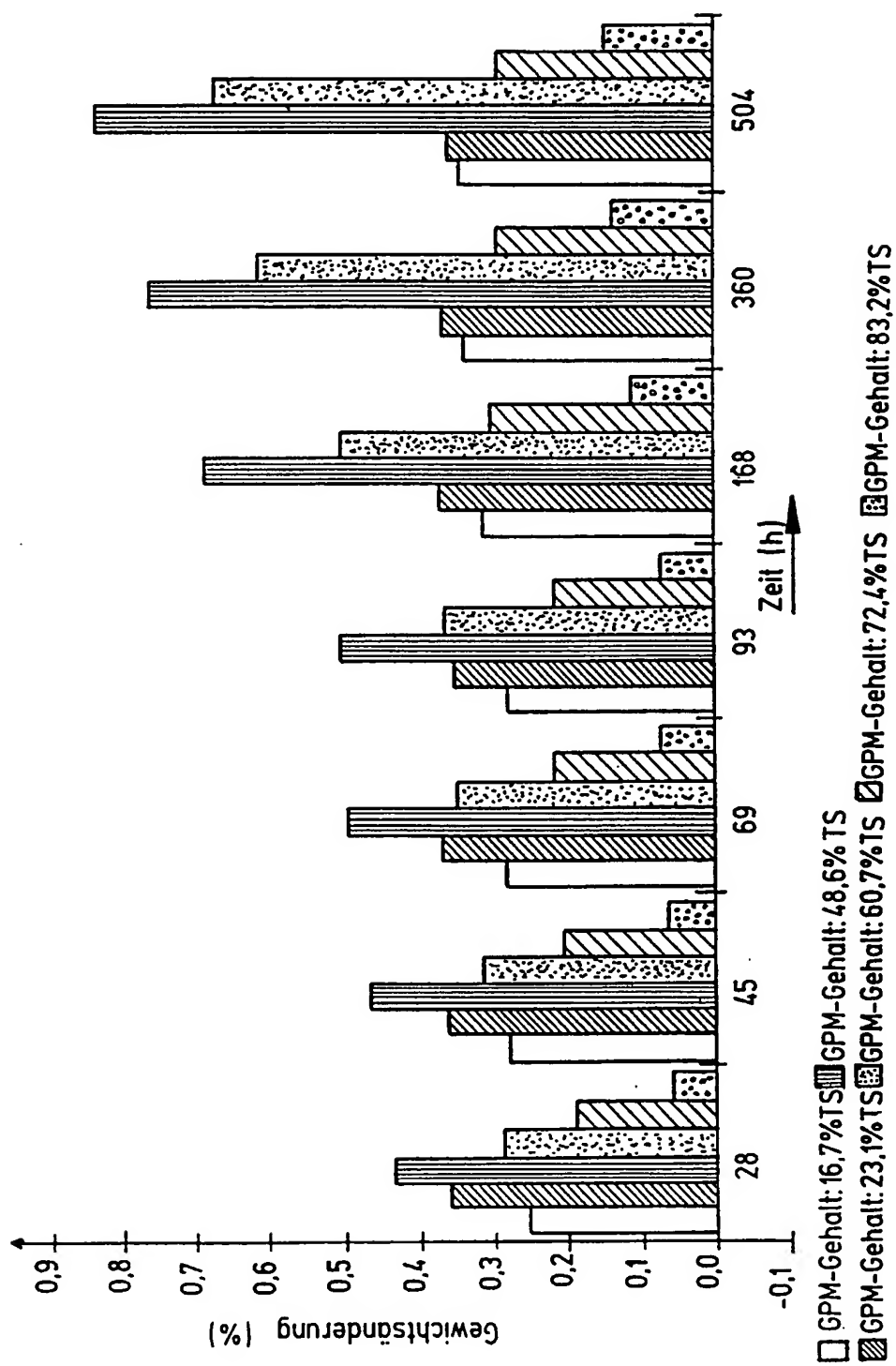


Fig. 10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/03740

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 A23G3/00 A23L1/236

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 A23G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 625 578 (SÜDZUCKER) 23 November 1994  see the whole document ---	1-9, 14-16, 18-22
Y	WO,A,95 07622 (WRIGLEY) 23 March 1995  see page 1, line 9-13; claims; examples 1-4 see page 13, line 27-33 see page 6, line 5-9 see page 10, line 32-37 see page 18, line 13 - page 19, line 36 ---	1-9, 14-16, 18-22
A,P	DE,A,195 23 008 (GADOT BIOCHEMICAL INDUSTRIES) 4 January 1996 see the whole document ---	1,10,11, 14
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 January 1997

Date of mailing of the international search report

06.02.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Guyon, R



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/03740

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US,A,4 317 838 (S. R. CHERUKURI ET AL.) 2 March 1982 see column 2, line 60 - line 65; claim 1 see column 3, line 18 - column 4, line 34 ---	1-7
Y	US,A,4 961 935 (S. R. CHERUKURI ET AL.) 9 October 1990 see the whole document ---	1-7
A	WO,A,92 13866 (SÜDZUCKER) 20 August 1992 see the whole document ---	1
A	DE,A,37 15 919 (SCHWENGERS D.) 1 December 1988 see column 1, line 67 - column 2, line 37; claims 1,3,4 ---	1
A	DATABASE WPI Week 8748 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-337070 XP002022953 & JP,A,62 148 496 (MITSUI SEITO) , 2 July 1987 ---	
Y	US,A,4 792 453 (WRIGLEY) 20 December 1988 cited in the application see the whole document ---	1
Y,P	US,A,5 525 360 (WRIGLEY) 11 June 1996 see column 4, line 14-19 see column 5, line 24 - line 51 see column 6, line 57 - line 63 ---	1
Y	WO,A,89 07895 (WRIGLEY) 8 September 1989 see claims 1,16,17 ---	1
A	EP,A,0 431 376 (COIA K. ET AL.) 12 June 1991 see the whole document ---	
A	EP,A,0 625 311 (D. BOUINGUIEZ ET AL.) 23 November 1994 cited in the application ---	
A	DATABASE WPI Week 8748 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-337070 XP002022954 & JP,A,62 148 496 (MITSUI SEITO) , 2 July 1987 see abstract -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/03740

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-625578	23-11-94	AT-T- 140032	15-07-96
		AU-B- 666073	25-01-96
		AU-A- 6194094	10-11-94
		DE-D- 59303142	08-08-96
		ES-T- 2089691	01-10-96
		JP-A- 7051079	28-02-95
		US-A- 5578339	26-11-96
-----			
WO-A-9507622	23-03-95	AU-A- 5162093	03-04-95
		AU-A- 7687394	03-04-95
		AU-A- 8070894	03-04-95
		CA-A- 2170498	23-03-95
		CA-A- 2170499	23-03-95
		EP-A- 0719093	03-07-96
		EP-A- 0719094	03-07-96
		WO-A- 9507624	23-03-95
		WO-A- 9507625	23-03-95
-----			
DE-A-19523008	04-01-96	CA-A- 2150740	27-12-95
		JP-A- 8176184	09-07-96
		NL-A- 1000511	02-01-96
-----			
US-A-4317838	02-03-82	AU-B- 534011	22-12-83
		AU-A- 6016680	14-01-82
		BE-A- 884317	15-01-81
		DE-A- 3025646	28-01-82
		FR-A- 2486364	15-01-82
		GB-A,B 2079129	20-01-82
-----			
US-A-4961935	09-10-90	AU-A- 2459688	29-06-89
		CA-A- 1335481	09-05-95
		DE-D- 3888517	21-04-94
		DE-T- 3888517	23-06-94
		EP-A- 0328849	23-08-89
		ES-T- 2050720	01-06-94
		JP-A- 1202255	15-08-89
-----			
WO-A-9213866	20-08-92	DE-A- 4103681	13-08-92
-----			
DE-A-3715919	01-12-88	NONE	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/03740

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4792453	20-12-88	AU-B- 612367	11-07-91
		AU-A- 1721288	06-12-88
		CA-A- 1329891	31-05-94
		DE-D- 3886895	17-02-94
		DE-T- 3886895	28-04-94
		EP-A- 0314739	10-05-89
		FI-B- 93689	15-02-95
		FI-C- 93689	26-05-95
		JP-T- 2500483	22-02-90
		WO-A- 8808671	17-11-88
US-A-5525360	11-06-96	EP-A- 0664672	02-08-95
WO-A-8907895	08-09-89	AU-B- 614108	22-08-91
		AU-A- 2929789	22-09-89
		CA-A- 1332531	18-10-94
		EP-A- 0356471	07-03-90
		FI-B- 96568	15-04-96
		US-A- 4976972	11-12-90
EP-A-431376	12-06-91	US-A- 4971798	20-11-90
		CA-A- 2028931	31-05-91
		DE-D- 69004221	02-12-93
		DE-T- 69004221	28-04-94
		ES-T- 2060902	01-12-94
		JP-A- 3209337	12-09-91
EP-A-625311	23-11-94	FR-A- 2705207	25-11-94
		AU-A- 6311094	24-11-94
		CA-A- 2123651	18-11-94
		FI-A- 942267	18-11-94
		JP-A- 7132051	23-05-95
		NO-A- 941836	18-11-94
		US-A- 5478593	26-12-95
		US-A- 5571547	05-11-96

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 96/03740

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 6 A23G3/00 A23L1/236		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 A23G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 625 578 (SÜDZUCKER) 23.November 1994  siehe das ganze Dokument ---	1-9, 14-16, 18-22
Y	WO,A,95 07622 (WRIGLEY) 23.März 1995  siehe Seite 1, Zeile 9-13; Ansprüche; Beispiele 1-4 siehe Seite 13, Zeile 27-33 siehe Seite 6, Zeile 5-9 siehe Seite 10, Zeile 32-37 siehe Seite 18, Zeile 13 - Seite 19, Zeile 36 --- -/--	1-9, 14-16, 18-22
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie         </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  <b>17. Januar 1997</b>		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  <b>06.02.97</b>
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Guyon, R</b>

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I: nationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03740

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A,P	DE,A,195 23 008 (GADOT BIOCHEMICAL INDUSTRIES) 4.Januar 1996 siehe das ganze Dokument ---	1,10,11, 14
Y	US,A,4 317 838 (S. R. CHERUKURI ET AL.) 2.März 1982 siehe Spalte 2, Zeile 60 - Zeile 65; Anspruch 1 siehe Spalte 3, Zeile 18 - Spalte 4, Zeile 34 ---	1-7
Y	US,A,4 961 935 (S. R. CHERUKURI ET AL.) 9.Oktober 1990 siehe das ganze Dokument ---	1-7
A	WO,A,92 13866 (SÜDZUCKER) 20.August 1992 siehe das ganze Dokument ---	1
A	DE,A,37 15 919 (SCHWENGERS D.) 1.Dezember 1988 siehe Spalte 1, Zeile 67 - Spalte 2, Zeile 37; Ansprüche 1,3,4 ---	1
A	DATABASE WPI Week 8748 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-337070 XP002022953 & JP,A,62 148 496 (MITSUI SEITO) , 2.Juli 1987 ---	
Y	US,A,4 792 453 (WRIGLEY) 20.Dezember 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1
Y,P	US,A,5 525 360 (WRIGLEY) 11.Juni 1996 siehe Spalte 4, Zeile 14-19 siehe Spalte 5, Zeile 24 - Zeile 51 siehe Spalte 6, Zeile 57 - Zeile 63 ---	1
Y	WO,A,89 07895 (WRIGLEY) 8.September 1989 siehe Ansprüche 1,16,17 ---	1
A	EP,A,0 431 376 (COIA K.ET AL.) 12.Juni 1991 siehe das ganze Dokument ---	
A	EP,A,0 625 311 (D. BOUINGUIEZ ET AL.) 23.November 1994 in der Anmeldung erwähnt ---	

-/--

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03740

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>           DATABASE WPI            Week 8748            Derwent Publications Ltd., London, GB;            AN 87-337070            XP002022954            &amp; JP,A,62 148 496 (MITSUI SEITO) , 2.Juli            1987            siehe Zusammenfassung            -----         </p>	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 96/03740

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-625578	23-11-94	AT-T- 140032	15-07-96
		AU-B- 666073	25-01-96
		AU-A- 6194094	10-11-94
		DE-D- 59303142	08-08-96
		ES-T- 2089691	01-10-96
		JP-A- 7051079	28-02-95
		US-A- 5578339	26-11-96
-----			
WO-A-9507622	23-03-95	AU-A- 5162093	03-04-95
		AU-A- 7687394	03-04-95
		AU-A- 8070894	03-04-95
		CA-A- 2170498	23-03-95
		CA-A- 2170499	23-03-95
		EP-A- 0719093	03-07-96
		EP-A- 0719094	03-07-96
		WO-A- 9507624	23-03-95
		WO-A- 9507625	23-03-95
-----			
DE-A-19523008	04-01-96	CA-A- 2150740	27-12-95
		JP-A- 8176184	09-07-96
		NL-A- 1000511	02-01-96
-----			
US-A-4317838	02-03-82	AU-B- 534011	22-12-83
		AU-A- 6016680	14-01-82
		BE-A- 884317	15-01-81
		DE-A- 3025646	28-01-82
		FR-A- 2486364	15-01-82
		GB-A, B 2079129	20-01-82
-----			
US-A-4961935	09-10-90	AU-A- 2459688	29-06-89
		CA-A- 1335481	09-05-95
		DE-D- 3888517	21-04-94
		DE-T- 3888517	23-06-94
		EP-A- 0328849	23-08-89
		ES-T- 2050720	01-06-94
		JP-A- 1202255	15-08-89
-----			
WO-A-9213866	20-08-92	DE-A- 4103681	13-08-92
-----			
DE-A-3715919	01-12-88	KEINE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03740

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4792453	20-12-88	AU-B- 612367	11-07-91
		AU-A- 1721288	06-12-88
		CA-A- 1329891	31-05-94
		DE-D- 3886895	17-02-94
		DE-T- 3886895	28-04-94
		EP-A- 0314739	10-05-89
		FI-B- 93689	15-02-95
		FI-C- 93689	26-05-95
		JP-T- 2500483	22-02-90
		WO-A- 8808671	17-11-88
-----			
US-A-5525360	11-06-96	EP-A- 0664672	02-08-95
-----			
WO-A-8907895	08-09-89	AU-B- 614108	22-08-91
		AU-A- 2929789	22-09-89
		CA-A- 1332531	18-10-94
		EP-A- 0356471	07-03-90
		FI-B- 96568	15-04-96
		US-A- 4976972	11-12-90
-----			
EP-A-431376	12-06-91	US-A- 4971798	20-11-90
		CA-A- 2028931	31-05-91
		DE-D- 69004221	02-12-93
		DE-T- 69004221	28-04-94
		ES-T- 2060902	01-12-94
		JP-A- 3209337	12-09-91
-----			
EP-A-625311	23-11-94	FR-A- 2705207	25-11-94
		AU-A- 6311094	24-11-94
		CA-A- 2123651	18-11-94
		FI-A- 942267	18-11-94
		JP-A- 7132051	23-05-95
		NO-A- 941836	18-11-94
		US-A- 5478593	26-12-95
		US-A- 5571547	05-11-96
-----			